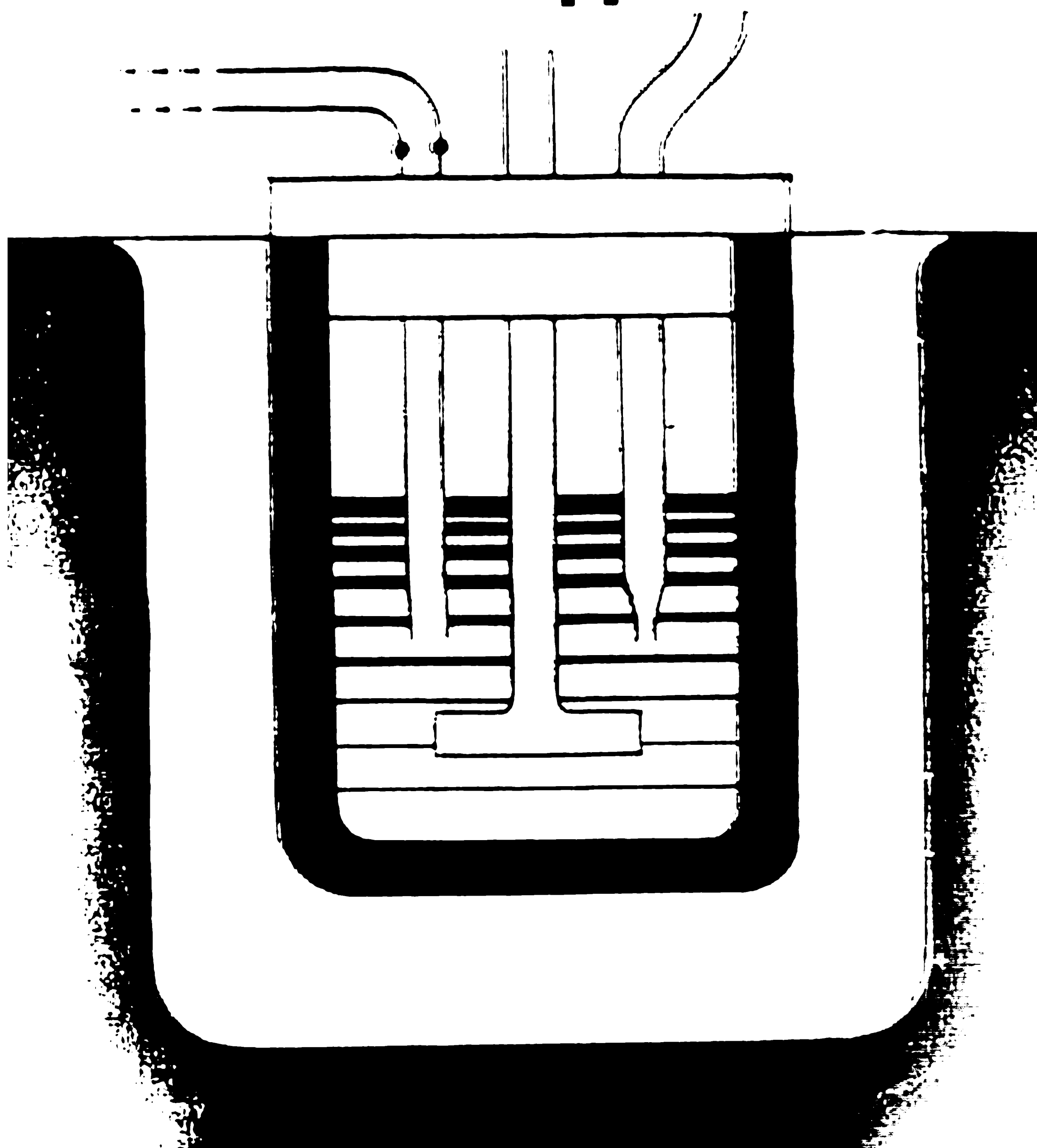
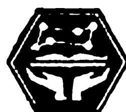
И. М. Коренман

НОВЫЕ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ



И. М. Коренман

НОВЫЕ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ



МОСКВА
«ХИМИЯ»
1983

УДК 543.24«312»

Коренман И. М.
Новые титриметрические методы.— М.: Химия, 1983.— 176 с., ил.

Книга посвящена новым титриметрическим методам количественного анализа и их конкретным применениям. Рассмотрен большой ряд методов определения в водных растворах, а также титрование в двух- и трехфазных системах. Значительное внимание уделено новым титрантам и индикаторам.

Книга рассчитана на широкий круг химиков-аналитиков, работающих в заводских лабораториях и исследовательских институтах, аспирантов и студентов химических вузов.

176 с., 19 табл., 30 рис., 458 литературных ссылок.

Рецензенты: докт. хим. наук проф. **К. М. Ольшанова**,
докт. хим. наук проф. **Ю. А. Клячко**

К $\frac{1804000000-016}{050(01)-83}$ 16-83

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Титриметрия — один из старейших и наиболее распространенных методов аналитической химии, который до сих пор не утратил своего значения несмотря на большое внимание, уделяемое новым методам. По совокупности положительных свойств (простота аппаратуры и операций, по высокой точности и быстроте определений) титриметрия занимает одно из первых мест среди многочисленных методов количественного анализа.

Титриметрический метод постоянно развивается и совершенствуется. Достаточно напомнить о появлении таких направлений, как комплексометрия, неводное титрование, методы с применением ионоселективных электродов и др. В последнее время появилось много новых титриметрических методов, которые еще не достаточно широко вошли в аналитическую практику. Таким методам и посвящается данная книга. В ней уделено внимание только прямым титриметрическим методам, появившимся главным образом в последние 10—20 лет. Многие приведенные методы и титранты привлекают внимание своими далеко не полностью раскрытыми возможностями.

Большое разнообразие новых методов, титрантов и индикаторов подтверждает мысль о том, что титриметрия и впредь будет широко применяться для решения все расширяющегося круга задач анализа.

Автор выражает благодарность заслуженному деятелю науки и техники РСФСР профессору Ю. А. Клячко и профессору К. М. Ольшановой за ценные замечания, сделанные при обсуждении рукописи.

АВТОР

ГЛАВА I
МЕТОДЫ ТИТРОВАНИЯ

ТИТРОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Титрование в водных растворах — обширная область количественного анализа, включающая множество методов: потенциометрические, кондуктометрические, высокочастотные, кулонометрические, амперометрические, фотометрические, нефелометрические, радиометрические, термометрические и многие другие способы титрования, а также способы индикации конечной точки титрования. Все эти методы достаточно давно известны и широко применяются. Здесь рассматриваются их новые модификации, которые условно можно разделить на следующие группы: методы, новизна которых обусловлена изменением техники титрования; методы, основанные на разных способах генерации титранта; методы, связанные с новыми способами индикации конечной точки.

Безбюреточное титрование

Способы, с помощью которых задачи титриметрического анализа можно решить без традиционного применения бюреток, имеют значение, например, для работ в полевых условиях, когда важно уменьшить объем и массу оборудования. Некоторые безбюреточные методы дают возможность обходиться без применения титрованных растворов или хотя бы уменьшить масштабы их расходования.

Бумага для титрования. Титрование выполняют при помощи бумаги, пропитанной соответствующим титрантом таким образом, чтобы содержание реагента на единице площади бумаги было постоянным. Титрование осуществляют последовательным введением в анализируемый раствор отрезков бумаги известной площади. При взбалтывании титрант, находящийся в бумаге, растворяется и реагирует с титруемым веществом. Процесс заканчивается, как обычно, в момент изменения окраски индикатора. Такой способ удобен и дает хорошие по точности результаты [1, 2].

Главная трудность заключается в способе равномерного нанесения титранта на бумаге. Авторы метода сконструировали прибор для пропитки бумаги. Ленту папиросной бумаги шириной 3 см пропускают с постоянной скоростью через раствор реагента, затем ее сушат и сматывают в рулон. На ленту предварительно наносят метки через каждый сантиметр. Концентрация реагента в растворе может изменяться в пределах 0,2—0,5 моль/л, точно устанавливать концентрацию пропитывающего раствора не нужно. В готовой бумаге определяют содержание титранта на единице площади (в $см^2$). Для этого отрезок бумаги помещают в небольшой стакан с 2—3 мл воды, взбалтывают и каким-либо способом (например, титрованием) находят содержание титранта (в миллимоль). По найденному значению определяют содержание титранта на единице площади бумаги перед титрованием.

Расход титранта находят умножением площади затраченной бумаги на количество титранта (в ммоль), содержащееся на 1 $см^2$ ее.

Способ применен для комплексометрического определения жесткости воды [1] Возможна пропитка бумаги разными титрантами, не реагирующими с кислородом воздуха и с бумагой Так, для определения цинка фильтровальную бумагу пропитывают растворами металлохромного индикатора и ЭДТА Концентрация индикатора во всех случаях одинакова (0,5 г эриохрома черного Т в 100 мл раствора), содержание ЭДТА изменяется от 0,01 до 0,3 моль/л На высушенные отрезки бумаги наносят по капле ($\approx$0,01 мл) анализируемого раствора соли цинка (около 7—200 мкг Zn^{2+}) Окраска бумаги изменяется только тогда, когда содержание цинка оказывается несколько большим, чем заданное содержание ЭДТА [2]

Титрование таблетками. Титрование выполняют путем последовательного введения в титруемый раствор таблеток, содержащих известное количество титранта, до изменения окраски индикатора Зная число израсходованных таблеток, нетрудно вычислить количество титруемого вещества в пробе Основную массу таблетки составляет легко растворимое в воде вещество, не мешающее титрованию. Например, для определения магния и кальция в воде применяют таблетки, содержащие карбамид, триизопропаноламин и ЭДТА [3] Для титрования щелочей предложены таблетки с сульфаминовой кислотой [4]

Титранты в твердом виде (бумага для титрования, таблетки и т. д) кроме удобства и простоты примене-

ния имеют еще одно достоинство — содержание титрующего вещества в них сохраняется неизменным длительное время. Напротив, титранты в растворах часто подвержены изменениям (окисление, фотохимическое разложение, взаимодействие со стеклом, испарение растворителя и др.) [5].

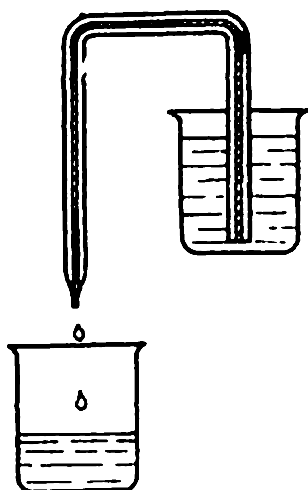
Капельное титрование. Метод заключается в том, что в анализируемую жидкость вводят по каплям рабочий раствор (0,01—0,1 *M*) до окончания реакции и учитывают число введенных капель [6]. Для работы необходима гидростатическая капиллярная трубка с внутренним диаметром около 1 мм. Одно колено дважды изогнутой трубки с оттянутым и отшлифованным концом имеет длину около 5,5 см, другое колено — 4 см.

Чтобы из капилляра вытекали небольшие капли постоянного объема, его оттянутый конец покрывают тонким слоем парафина. Для этого краем капилляра несколько раз проводят по пламени спиртовки и к его наружной поверхности прикасаются на мгновение кусочком парафина. Расплавленный парафин покрывает наружную и отшлифованную часть капилляра. Парафин быстро затвердевает.

Рабочий раствор помещают в небольшой стакан, для заполнения трубки ее погружают в жидкость до изгиба, при этом жидкость заполняет весь вертикальный и часть горизонтального отрезка трубки. Затем стакан и трубку наклоняют, титрант заполняет весь капилляр. Заполненный капилляр укрепляют в штативе в положении, показанном на рис. 1, для титрования короткий отрезок трубки погружают в титрант, при этом титрант вытекает из открытого конца по каплям и попадает в сосуд с анализируемым раствором. Чем глубже погружен капилляр в титрант, тем быстрее вытекает жидкость; если удалить стакан с титрантом, истечение тотчас прекращается.

В этом методе важной величиной является «титр капли», т. е. количество титруемого вещества, которому соответствует одна капля титранта. Понятно, что эта величина зависит от концентрации титранта и от объема капли. Последний в свою очередь изменяется при замене одной трубки другой и при повреждении парафинового слоя у отверстия.

Для определения титра капли в стакан помещают отмеренный объем стандартного раствора и в присутст-



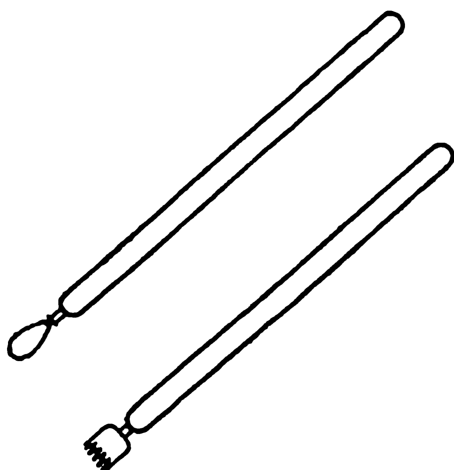


Рис 1. Положение прибора при титровании

Рис. 2 Проволочные петли для переноса капель

вии соответствующего индикатора титруют раствором устанавливаемого титранта, отмечая число израсходованных капель. Например, на титрование 2,0 мл 0,1 *М* раствора HCl расходуется 69 капель раствора $NaOH$.

Следовательно, титр капли титранта по HCl равен

$$T = \frac{2 \cdot 0,1}{69} = 0,0029 \text{ ммоль HCl, или } 0,106 \text{ мг HCl}$$

Если на титрование 2 мл анализируемого раствора в этих же условиях расходуется, например, 52 капли раствора $NaOH$, то в анализируемом объеме содержится $52 \cdot 0,106 = 5,5$ мг HCl.

При капельном титровании на точность определения оказывает большое влияние капельная ошибка, т. е. избыточное и неучитываемое количество титранта, находящееся в последней капле. Если, например, при титровании расходуется 100 капель, то капельная ошибка приближается к 1% от определяемой концентрации, при меньшем числе капель эта ошибка возрастает. Для уменьшения этой ошибки рекомендуется первое титрование считать ориентировочным и в последующем опыте ввести на одну каплю меньше, а затем дотитровать из этой же трубки раствором, разбавленным точно в 10 раз. Если в первом опыте затрачено 69 капель, то во втором опыте вводят только 68 капель и дотитровывают разбавленным раствором, которого понадобилось, например,

7 капель. Таким образом, на титрование должно быть израсходовано не 69 капель, а только 68,7 капли неразбавленного титранта.

Метод последовательных разбавлений — один из вариантов безбюреточного титрования [7]. Для выполнения анализа необходима фарфоровая пластинка с большим числом углублений-ячеек. Далее требуется петля для переноса растворов, которую нетрудно сделать из тонкой проволоки (рис. 2). Проволоку толщиной 0,1—0,2 мм скручивают в петлю или спираль диаметром 1—2 мм, длиной 3—5 мм и для удобства укрепляют в стеклянном держателе при помощи парафина или менделеевской замазки. Такой переносчик погружают в раствор, при последующем извлечении из жидкости на петле прочно удерживается порция раствора постоянного объема (0,01—0,03 мл). Объем, зависящий от размера и формы переносчика, находят взвешиванием переносчика на аналитических весах до и после погружения в воду (плотность воды принимают практически равной единице).

В каждую ячейку вводят из микробюретки по 0,075 мл воды, содержащей 0,004% растворенного фенолфталеина В первую ячейку 1*А* вносят переносчиком 0,025 мл 1*М* соляной кислоты. После перемешивания переносят 0,025 мл жидкости из ячейки 1*А* в ячейку 1*Б*, перемешивают и т. д. до ячейки 1*З*. Такие же операции проводят во втором ряду ячеек, но в ячейку 2*А* вводят 0,025 мл 0,8 *М* соляной кислоты. Для третьего и четвертого рядов начинают такие же операции соответственно с 0,6 и 0,4 *М* растворов HCl (рис. 3). Таким образом содержание HCl в ячейке 1*А* уменьшается на $^1/_4$, т. е. $0{,}025-(0{,}025/4)=1{,}875\cdot10^{-2}$ ммоль. В каждой последующей ячейке содержание титранта уменьшается в $(m+x)/x$ раз (кратность разбавления), где m — объем жидкости в ячейке, мл; x — объем раствора, удерживаемый переносчиком, мл.

В приведенном примере кратность разбавления равна $(0{,}075+0{,}025)/0{,}025=4$. Вообще после n разбавлений содержание HCl в ячейке уменьшается в $(m+x)n/x$ раз по сравнению с содержанием в первой ячейке.

После выполнения указанных операций в ячейках оказываются постепенно уменьшающиеся количества титранта (рис. 3). Затем приступают к титрованию, которое заключается в последовательном введении при по-

Молярность исходного раствора HCl	1	0,8	0,6	0,4
ряды	1	2	3	4
А	$1{,}875 \cdot 10^{-2}$	$1{,}500 \cdot 10^{-2}$	$1{,}125 \cdot 10^{-2}$	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$
Б	$4{,}688 \cdot 10^{-3}$	$3{,}750 \cdot 10^{-3}$	$2{,}813 \cdot 10^{-3}$	$1{,}875 \cdot 10^{-3}$
В	$1{,}172 \cdot 10^{-3}$	$9{,}375 \cdot 10^{-4}$	$7{,}073 \cdot 10^{-4}$	$4{,}688 \cdot 10^{-4}$
Г	$2{,}930 \cdot 10^{-4}$	$2{,}344 \cdot 10^{-4}$	$1{,}758 \cdot 10^{-4}$	$1{,}172 \cdot 10^{-4}$
Д	$7{,}325 \cdot 10^{-5}$	$5{,}859 \cdot 10^{-5}$	$4{,}395 \cdot 10^{-5}$	$2{,}930 \cdot 10^{-5}$
Е	$1{,}831 \cdot 10^{-5}$	$1{,}465 \cdot 10^{-5}$	$1{,}099 \cdot 10^{-5}$	$7{,}325 \cdot 10^{-6}$
Ж	$4{,}578 \cdot 10^{-6}$	$3{,}662 \cdot 10^{-6}$	$2{,}748 \cdot 10^{-6}$	$1{,}831 \cdot 10^{-6}$
З	$1{,}144 \cdot 10^{-6}$			

Рис. 3 Содержание HCl в ячейках (в ммоль).

мощи переносчика по 0,025 мл анализируемого раствора щелочи. Если содержание кислоты в ячейке выше количества введенной щелочи, окраска фенолфталеина не появляется, в противном случае наблюдается розовое окрашивание.

Допустим, что в ячейке *3Б* окраски нет (т. е. здесь имеется небольшой избыток кислоты), а в соседней ячейке *4Б* появилось розовое окрашивание (т. е. имеется небольшой избыток щелочи). Отсюда заключают, что содержание щелочи в 0,025 мл анализируемого раствора находится в пределах между $2{,}813\cdot10^{-3}$ и $1{,}875\times\times10^{-3}$ ммоль.

Однако возможно и более точное определение. Рассмотрим его на примере анализа 1,000 *М* раствора щелочи. Помещают 0,025 мл этого раствора, содержащего $2{,}5\cdot10^{-2}$ ммоль щелочи, в ячейку *1А*:

0,02500 ммоль щелочи
— 0,01875 » кислоты в 1 *А*

0,00625 ммоль оставшейся свободной щелочи (красный раствор)

Титрование необходимо продолжить. Переносят 0,025 мл жидкости из *1А* (т. е. $^1/_4$ часть остатка щелочи) в ячейку *1Б*:

0,006250 ммоль оставшейся щелочи
— 0,001516 » » » перенесено в 1 *Б*

0,004690 ммоль кислоты в ячейке 1 *Б* (перетитрование — бесцветный раствор)

Далее переносят 0,025 мл жидкости из *1А* в *1В*, т. е.:

0,001560 ммоль оставшейся щелочи переносят в *1В*
— 0,001172 » кислоты 1 *В*

0,000388 ммоль—остаток свободной щелочи (раствор красный)

Снова переносят $^1/_4$ часть остатка щелочи из *1В* в *1Д* и т. д. Таким образом, после ряда переносов нейтрализовано щелочи:

в ячейке *1А* — $0{,}01875\times1 = 0{,}01875$ ммоль
в ячейке *1В* — $0{,}001172\times4 = 0{,}004688$ »
в ячейке *1Д* — $0{,}0000733\times16 = 0{,}001172$ »
в ячейке *1Ж* — $0{,}0000046\times64 = 0{,}000293$ »

0,024903 ммоль (вместо фактических 0,0250 ммоль)

Найденная молярность раствора щелочи:

$$M = \frac{\text{ммоль}}{\text{мл}} = \frac{0,0249}{0,025} = 0,996 \text{ (вместо } 1,000)$$

Эти данные показывают, что способ последовательных разбавлений может приводить к вполне удовлетворительным результатам [7]. Способ позволяет выполнять определения с малыми объемами анализируемых растворов. Понятно, что здесь возможно применение не только реакций, идущих по кислотно-основному механизму, но и других процессов с использованием цветных индикаторов.

Нельзя не видеть и недостатков этого способа. Дело не только в том, что заполнение ячеек и сам эксперимент требуют затраты времени, гораздо важнее, что за это время, особенно летом, часть жидкости из ячеек успевает испариться, и тогда отбираемые 0,025 мл не будут точно соответствовать $^1/_4$ части начального объема. Влияние испарения можно уменьшить, если фарфоровую пластинку с углублениями поместить во влажную камеру (например, в кювету, на дне которой находится вода или увлажненная вата).

В приведенном примере объем жидкости, захватываемой переносчиком, точно равен 0,025 мл, это ускоряет и облегчает вычисления. Однако чаще всего объем оказывается не столь округленным, кроме того, при возможной деформации переносчика объем захватываемой им жидкости изменяется.

Титрование с экраном

Экран может выполнять роль индикатора [8] или улучшать условия наблюдения за изменением окраски индикатора [9]. К этой группе методов относят титрование при ультрафиолетовом облучении. Метод основан на изменении поглощения ультрафиолетовых лучей титруемым раствором при достижении точки стехиометричности. Визуальная фиксация этого изменения позволяет установить момент окончания титрования [8]. В зависимости от характера изменения поглощения в точке стехиометричности все определения можно разделить на две группы: исчезновение поглощения; появление поглощения.

Для наблюдения этих эффектов необходим прибор, показанный на рис. 4. Источником ультрафиолетовых

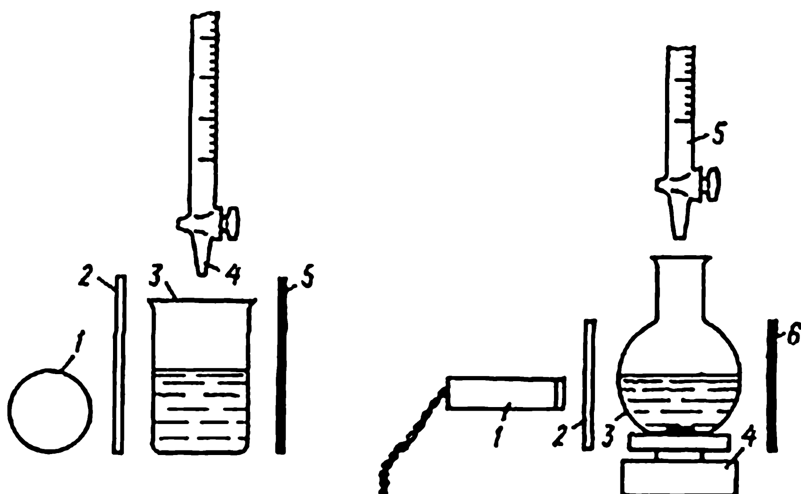


Рис. 4. Схема прибора для титрования при ультрафиолетовом облучении:

1 — ртутная лампа; 2 — светофильтр; 3 — кювета с титруемым раствором, 4 — бюретка, 5 — флуоресцирующий экран

Рис 5 Схема прибора для титрования с экраном:

1 — осветитель; 2 — светофильтр; 3 — колба с титруемым раствором; 4 — магнитная мешалка; 5 — бюретка; 6 — экран.

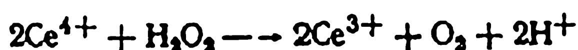
лучей служит ртутная лампа *1*. Светофильтр *2* из темного стекла марки УФС-1 поглощает большую часть видимых лучей и пропускает ультрафиолетовые лучи с длиной волны 410—250 нм. Кювета для титрования *3* имеет две кварцевые стенки. Флуоресцирующий экран *5* представляет собой стеклянную пластинку, с одной стороны покрытую порошком люминофора, флуоресценция которого возбуждается ультрафиолетовыми лучами с длиной волны 360 нм.

Если раствор в кювете поглощает ультрафиолетовые лучи, то на экране видна тень от кюветы. Если эти лучи проходят через кювету и попадают на экран — наблюдается свечение всего экрана. Появление или исчезновение свечения фиксируется очень хорошо. Экран служит индикатором для установления момента окончания реакции.

ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРАМИ СУЛЬФАТА ЦЕРИЯ

Метод основан на окислительных реакциях титранта и на его способности поглощать ультрафиолетовые лучи, в то время как растворы солей Ce^{3+} прозрачны для этих лучей.

Раствор пероксида водорода титруют раствором $Ce(SO_4)_2$:



$$2Ce^{4+} + H_2O_2 \dashrightarrow 2Ce^{3+} + O_2 + 2H^+$$

При протекании этой реакции экран флуоресцирует, избыточная капля раствора титранта вызывает гашение флуоресценции, на экране появляется тень от кюветы.

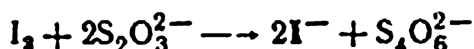
Аналогичным способом титруют аскорбиновую кислоту:



$$2Ce^{4+} + C_6H_8O_6 \dashrightarrow 2Ce^{3+} + C_6H_6O_6 + 2H^+$$

ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРАМИ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ

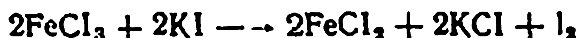
Определение иода в растворе удобно проводить при помощи флуоресцирующего экрана:



$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \dashrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Иод поглощает ультрафиолетовые лучи, на экране видна тень от кюветы, тень исчезает в точке стехиометричности.

К титрованию иода сводится определение хлорида железа:



$$2FeCl_3 + 2KI \dashrightarrow 2FeCl_2 + 2KCl + I_2$$

Титрование при ультрафиолетовом облучении перспективно для определения веществ, поглощающих в ультрафиолетовой области, если применять реакции, приводящие к образованию непоглощающих веществ [8].

При титровании окрашенных растворов наблюдение за поведением цветного индикатора затруднено. Применение экрана улучшает возможность установления момента перехода окраски.

Определенный объем окрашенного раствора с введенным индикатором помещают в круглую плоскодонную колбу *3* (рис. 5), установленную на магнитной мешалке *4*. Титрант находится в бюретке *5*. Через титруемый раствор проходит пучок параллельных лучей света от осветителя *1*; на экране *6* наблюдают окрашенное пятно. Окончание титрования замечают по изменению окраски этого пятна.

Для более контрастного изменения окраски пятна пользуются смешением цветов, помещая перед колбой соответствующий светофильтр *2* или применяя экран, цвет которого — дополнительный к собственному цвету титруемого раствора [9].

Безындикаторное титрование

В безындикаторном титровании не применяют индикаторы, а также приборы для индикации конечной точки. Различают несколько типов самоиндицируемых систем.

1. Индикация конечной точки по избытку окрашенного титранта. Классическим примером такого типа индикации может служить титрование восстановителей раствором перманганата. В процессе титрования интенсивно окрашенный перманганат восстанавливается до практически бесцветного Mn^{2+}. Лишняя капля раствора $KMnO_4$ окрашивает титруемую жидкость в неисчезающий розово-фиолетовый цвет, что и служит указанием на окончание титрования. Индикатором, таким образом, служит избыточный объем титранта. Бледно-розовая окраска заметна еще в $4 \cdot 10^{-6}$ *М* растворе перманганата. Чтобы создать такую окраску, например, в 50 мл конечного объема жидкости, необходимо ввести 0,02 мл 10^{-2} *М* раствора $KMnO_4$. Отдельным опытом устанавливают объем титранта, необходимый только на подкрашивание конечного объема титруемой жидкости — это индикаторная поправка, ее вычитают из общего объема титранта, израсходованного на титрование пробы.

Аналогичным образом можно титровать интенсивно окрашенным раствором иода, точнее, раствором KI_3. Окончание реакции замечают по появлению желтой окраски титруемого раствора. Однако в растворах, имеющих собственную интенсивную окраску, окончание титрования фиксируется с трудом, и поэтому предпочтение отдают индикаторному способу индикации точки стехиометричности (крахмал).

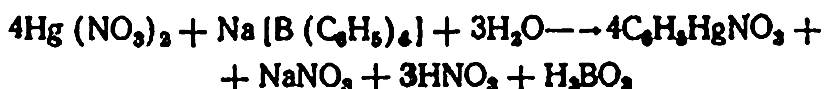
К этой группе безындикаторных методов относят титрование коричневыми растворами дипериодатокупрата калия, фиолетовыми растворами пирофосфатного комплекса трехзарядного марганца и особенно титрование растворами красителей (см. гл. II).

2. Индикация конечной точки по обесцвечиванию титруемого вещества. Если окрашенное вещество претерпевает в процессе титрования изменения, сопровождаемые образованием бесцветных продуктов, то момент исчезновения окраски свидетельствует об окончании процесса. К этой группе относят, например, титрование растворов индофенола аскорбиновой кислотой, нитрозосоединений — растворами $FeSO_4$ (см. гл. II).

3 Индикация конечной точки по появлению осадка (помутнения). К этой группе безындикаторных методов относят процессы, идущие в две стадии. В результате первой стадии образуются легко растворимые в воде продукты, во второй стадии образуются мало растворимые вещества, появляется помутнение, указывающее на окончание титрования. Характерным примером такого титрования является определение цианидов по методу Либиха.

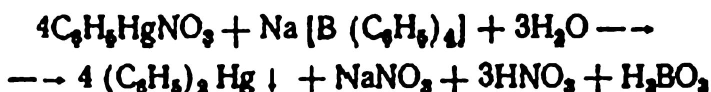
Такой же принцип индикации конечной точки использован при титровании солей ртути(II) растворами тетрафенилбората натрия.

Соли ртути(II) реагируют с тетрафенилборатом натрия сначала по уравнению



$$4Hg(NO_3)_2 + Na[B(C_6H_5)_4] + 3H_2O \rightarrow 4C_6H_5HgNO_3 + NaNO_3 + 3HNO_3 + H_3BO_3$$

Образующийся фенилмеркуринитрат растворим в воде, поэтому при протекании указанной реакции раствор остается прозрачным. При дальнейшем добавлении титранта в реакцию вступает фенилмеркуринитрат:



$$4C_6H_5HgNO_3 + Na[B(C_6H_5)_4] + 3H_2O \rightarrow 4(C_6H_5)_2Hg\downarrow + NaNO_3 + 3HNO_3 + H_3BO_3$$

Дифенилртуть мало растворима в воде и выпадает в осадок.

Исследуемый раствор, содержащий 5—50 мг ртути (II), разбавляют водой приблизительно до 5—50 мл. Титруют при взбалтывании 0,02 *М* раствором тетрафенилбората натрия. При добавлении каждой капли титранта появляется быстро исчезающее помутнение. Устойчивое помутнение — признак окончания процесса [10]; 1 мл 0,02 *М* раствора титранта соответствует 16,048 мг ртути (II).

Определению ртути не мешают NO_3^-, ClO_4^-, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, SO_4^{2-}, NO_2^-, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} и др. Мешают Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, образующие трудно растворимые соли фенилртути.

Концентрацию титранта устанавливают по стандартному раствору нитрата ртути (II), приготовленного растворением навески чистой ртути в концентрированной HNO_3 при нагревании и разбавлением водой до необходимого объема.

Титрование по одной точке (неволюмометрическое титрование)

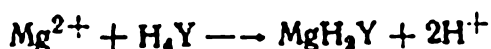
Способ определения кислот и оснований заключается в добавлении к анализируемому раствору определенного объема специально приготовленного раствора нескольких электролитов. Такой раствор способен линейно изменять pH в зависимости от начального количества кислоты или основания. Измеряя затем pH полученной жидкости, можно по градуировочному графику установить содержание кислоты или основания.

В этом методе собственно титрование заменено измерением pH. От точности этого измерения зависит результат анализа. Поэтому при измерениях раствор следует термостатировать, сохранять постоянство его ионной силы, ограждать его от влияния CO_2 воздуха. Важную роль здесь играет состав раствора, обусловливающий способность линейно изменять pH при введении изменяющихся количеств кислот или оснований. Жидкость должна содержать также относительно большое количество сильного электролита (KCl, NaCl) для поддержания постоянства ионной силы. Составы рекомендуемых смесей реагентов, вычисленные с помощью ЭВМ, приведены в табл. 1 [11].

Таблица 1. Состав растворов для титрования по одной точке (начальное значение pH при определении сильных оснований должно быть 2,10, сильных кислот — 8,85)

Реагенты	Концентрация реагентов, *M*	
	состав (I) для определения сильных оснований	состав (II) для определения сильных кислот
Хлористоводородная кислота	0,00146	—
Едкая щелочь	—	0,1335
Муравьиная кислота	0,02246	0,0225
Уксусная кислота	0,0150	0,0150
Малоновая кислота	0,0129	0,0128
Пиперазин	0,0220	0,0218
N-Метилморфолин	0,0226	0,0226
N-Метилдиэтаноламин	0,0220	0,0223
N-(Триметилокси)-диэтаноламин	0,0142	0,0144
Хлорид натрия	1,0	1,0

Аналогичный принцип используют и при комплексометрических реакциях, например, с этилендиаминтетрауксусной кислотой H_4Y:

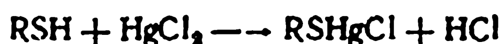


$$Mg^{2+} + H_4Y \longrightarrow MgH_2Y + 2H^+$$

При смешивании равных объемов раствора H_4Y и раствора соли Mg, Ca, Cu, Ni и др. освобождается кислота, изменение pH жидкости находится в соответствии с концентрацией этих катионов [12].

Рекомендуется применение смеси 10 мл 1 *М* раствора лимонной кислоты, 10 мл 1 *М* уксусной кислоты, 22 мл 1 *М* этилендиаминтетрауксусной кислоты и 2 *М* раствора KCl до 250 мл. Начальное значение pH этой жидкости (pH≈8) устанавливают добавлением KOH. К 2 мл смеси добавляют 0,2 мл анализируемого приблизительно 10^{-1}—10^{-2} *М* раствора Mg, Ca, Mn, Ni, Cd; между концентрацией этих катионов и pH полученного раствора наблюдается линейная зависимость, позволяющая найти концентрацию катионов [12].

Такой же принцип применен [12] для определения меркаптанов по реакции



$$RSH + HgCl_2 \longrightarrow RSHgCl + HCl$$

Титрование по одной точке может быть рекомендовано для автоматического определения концентрации кислот, оснований и др.

В этом методе стремятся к более или менее строгой линейной зависимости между концентрацией c анализируемого раствора сильной кислоты или сильного основания, добавляемого к смеси реагентов (начальное значение pH равно l), и конечным значением pH, т. е.

$$pH = l + kc$$

где k — тангенс угла наклона прямой, характеризующей буферную емкость смеси реагентов.

К 10 мл раствора реагента I или II (см. табл. 1) добавляют 10 мл анализируемого раствора основания или кислоты, перемешивают и измеряют pH при 20 °C. Линейная зависимость этой величины от c наблюдается при 0,05—0,15 *М* концентрации анализируемых растворов щелочи ($pH = 2{,}10 + 50\,c$) или сильной кислоты ($pH = 8{,}85 - 50\,c$) [11].

Специально для титрования по одной точке предложены и другие универсальные буферные растворы, также имеющие довольно сложный состав. Например, ре-

комендуется раствор, содержащий малеиновую, борную и лимонную кислоты, монокалийфосфат, 3-нитрофенол и фенол в следующих массовых соотношениях: 1 : 8,1 : 8,8 : : 4,5 : 12 : 6,6. Этот раствор приготовлен на 2 *М* растворе KCl. В зависимости от количества добавленной щелочи pH изменяется линейно в пределах 3—9,5 [12].

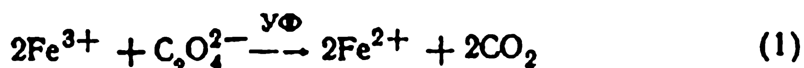
Фотохимическое титрование

Фотохимические процессы находят применение в количественном анализе, в частности для генерации титранта. Известно, что количество продукта реакции, образовавшегося при фотохимической реакции, пропорционально интенсивности падающего света и времени облучения. При постоянстве режима работы источника света и других условий освещения (например, постоянство расстояния между источником света и анализируемым раствором) количество продукта реакции (титранта) пропорционально продолжительности освещения (аналогия с кулонометрией, где титрант генерируется электрическим током). Следовательно, зная продолжительность процесса, можно установить содержание титруемого вещества. Правда, существуют факторы, нарушающие строгую пропорциональность между количеством продукта фотохимической реакции и продолжительностью облучения. Однако применение градуировочного графика позволяет находить количество определяемого вещества по продолжительности облучения.

Значение и преимущество фотохимического титрования *обусловлены возможностью определения малых количеств* вещества. Уменьшая интенсивность освещения (например, путем увеличения расстояния между источником света и облучаемым раствором), увеличивают продолжительность титрования до значений, измеряемых с достаточной точностью [13].

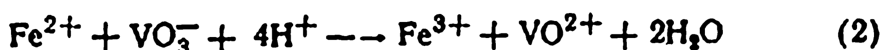
В качестве источника света иногда применяют вольфрамовые лампы накаливания мощностью 100 Вт и более. Однако чаще всего требуются источники ультрафиолетового излучения — ртутно-кварцевые лампы (соблюдать требования техники безопасности!). В качестве примера рассмотрим определение ванадия (VO_3^-), основанное на фотохимической генерации титранта (Fe^{2+}) при ультрафиолетовом облучении реагента. Реагент представляет собой смесь из 75 мл 0,074 *М* раствора

оксалата натрия, 5 мл 0,5 *M* раствора $Fe_2(SO_4)_3$ и 14 мл 6 *M* серной кислоты:



$$2Fe^{3+} + C_2O_4^{2-} \xrightarrow{УФ} 2Fe^{2+} + 2CO_2 \qquad (1)$$

Образующиеся ионы Fe^{2+} восстанавливают VO_3^- до VO^{2+}:



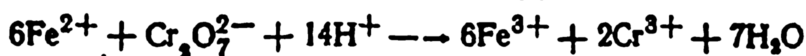
$$Fe^{2+} + VO_3^- + 4H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + VO^{2+} + 2H_2O \qquad (2)$$

Таким образом, концентрация $Fe_2(SO_4)_3$ остается практически постоянной, а содержание продукта реакции, т. е. $VOSO_4$ в растворе с течением времени линейно возрастает и по окончании процесса (2) остается постоянным. Протекание реакции регистрируют по изменению оптической плотности раствора при 750 нм, т. е. при максимуме поглощения.

К указанной смеси растворов $Na_2C_2O_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ и H_2SO_4 добавляют известный объем анализируемого раствора и разбавляют водой до 125 мл. Жидкость в сосуде перемешивают магнитной мешалкой и облучают ртутно-кварцевой лампой определенное время (например, 1—2 мин), измеряют оптическую плотность при 750 нм, снова облучают и т. д. Эти операции продолжают до достижения постоянства оптической плотности. По полученным данным строят график зависимости оптической плотности от продолжительности облучения (рис. 6). Пересечение двух прямых отрезков соответствует точке стехиометричности, т. е. продолжительности реакции (2) со взятым количеством VO_3^- По затрате времени на облучение находят, пользуясь градуировочным графиком, содержание VO_3^- (или V).

Для построения градуировочного графика такие же определения выполняют со стандартными растворами NH_4VO_3.

Аналогичным способом определяют содержание бихромата по реакции с фотогенерируемым Fe^{2+}:



$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Оптическую плотность измеряют при 575 нм, т. е. при максимуме поглощения Cr^{3+}.

Возможно раздельное определение хрома и ванадия. При описанных выше операциях раньше восстанавливается бихромат, что не приводит к изменению оптической плотности при 750 нм. Затем реагирует VO_3^- — опти-

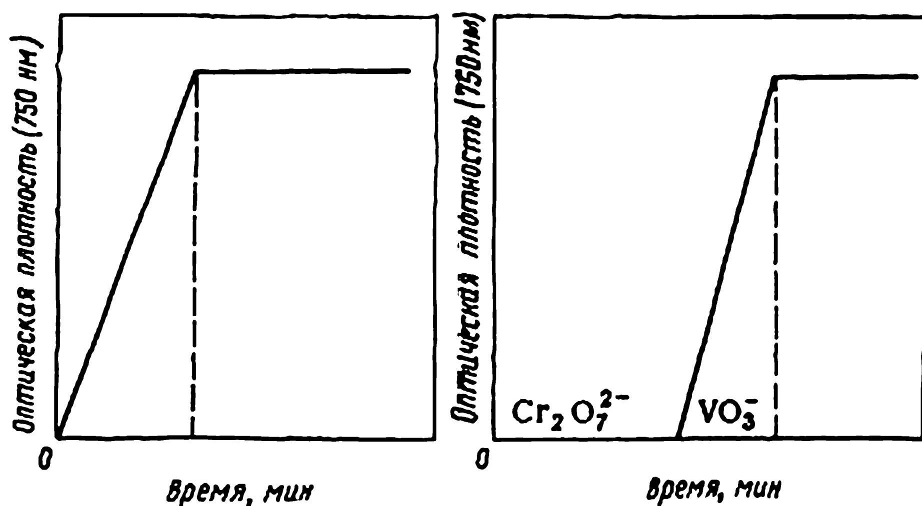


Рис 6 Кривая фотохимического титрования метаванадата

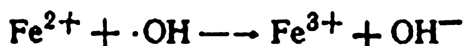
Рис 7 Кривая фотохимического титрования бихромата и метаванадата

ческая плотность возрастает до некоторого предела. Кривая титрования (рис. 7) позволяет устанавливать время, затраченное на восстановление каждого окислителя.

Другие методики фотометрического титрования описаны в литературе [13]. Возможно комплексометрическое титрование некоторых катионов с использованием фотохимического восстановления метиленового синего или тионина избытком этилендиаминтетраацетата. Хелаты металлов не реагируют с этими индикаторами [13, 14]. Например, для определения Hg^{2+} анализируемый раствор помещают в колбу вместимостью 150 мл, добавляют 5 мл ацетатного буферного раствора (pH=5,5), 2 мл 10^{-4} *М* раствора тионина и разбавляют водой до 50 мл. Через раствор продувают азот (для удаления растворенного кислорода и для перемешивания), включают вольфрамовую лампу накаливания (150 Вт), находящуюся на расстоянии 30 см от сосуда для титрования, и титруют 0,001—0,1 *М* раствором ЭДТА. Незначительный избыток титранта восстанавливает индикатор, раствор обесцвечивается. Таким же способом, но при pH≈10 титруют соли Ca^{2+} или Zn^{2+} (метиленовый синий).

При облучении подкисленной воды гамма-лучами, например от кобальтового источника (^{60}Co), в результате радиолиза образуются H_2O_2, •H, •OH и H_2. Эти продукты (кроме водорода) в присутствии кислорода могут участвовать в окислительно-восстановительных процессах, протекание и завершение которых устанавливается потенциометрически. По длительности необходимого облучения, пользуясь градуировочным графиком, находят количество (концентрацию) определяемого вещества [15]. Отмеренный объем подкисленного анализируемого раствора насыщают кислородом (воздухом) 15 мин, вводят платиновые электроды (потенциометр), кювету помещают в камеру для облучения и отмечают момент начала облучения. Перемешивание жидкости осуществляют магнитной мешалкой. По кривой титрования устанавливают продолжительность реакции, которая линейно связана с концентрацией определяемого вещества. Необходимо соблюдать постоянство условий облучения (т. е. расстояние между кюветой и источником гамма-лучей, положение кюветы в камере и т. д.). Авторы [15] пользовались кобальтовым источником гамма-лучей.

Определение железа(II). Под влиянием продуктов радиолиза в анализируемом растворе, 0,4 *М* по серной кислоте и насыщенным кислородом, происходят следующие процессы:



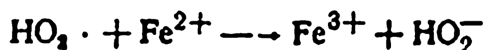
$$Fe^{2+} + \cdot OH \longrightarrow Fe^{3+} + OH^-$$



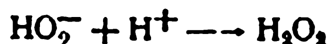
$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + \cdot OH$$



$$H\cdot + O_2 \longrightarrow HO_2\cdot$$



$$HO_2\cdot + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$$

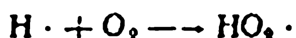


$$HO_2^- + H^+ \longrightarrow H_2O_2$$

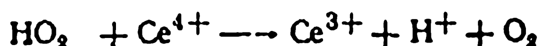
При концентрациях Fe^{2+} порядка $2\cdot10^{-4}$—$4\cdot10^{-3}$ *М* наблюдается линейная зависимость между концентрацией и продолжительностью облучения. Присутствие небольших количеств NaCl и $MnCl_2$ не мешает определению железа.

Определение церия(IV). Известный объем раствора, содержащего Ce^{4+}, подкисляют серной кислотой и насыщают кислородом. При облучении происходят следую-

щие процессы с продуктами радиолиза воды



$$H\cdot + O_2 \longrightarrow HO_2\cdot$$



$$HO_2 + Ce^{4+} \longrightarrow Ce^{3+} + H^+ + O_2$$



$$Ce^{4+} + H_2O_2 \longrightarrow Ce^{3+} + HO_2\cdot + H^+$$

При концентрациях Ce^{4+} порядка $1{,}3\cdot10^{-5}$—$8\cdot10^{-4}$ *M* наблюдается линейная зависимость между концентрацией и продолжительностью облучения, необходимой для полного протекания реакции [15].

Некоторые красители обесцвечиваются под влиянием гамма-лучей (метиленовый синий, метиловый оранжевый, феноловый красный и др.), что можно использовать для определения концентрации красителей в растворах.

Вероятно, единственное преимущество метода титрования гамма-лучами заключается в том, что он дает возможность решать задачи количественного анализа, не прибегая к помощи специально вводимых реагентов.

Нейтронно-абсорбционное титрование

Метод основан на способности атомов (ионов) некоторых элементов захватывать нейтроны.

Из элементов, обладающих высоким сечением захвата нейтронов, и к тому же достаточно распространенных, в первую очередь следует назвать кадмий, затем бор и ртуть.

Определения, основанные на захвате нейтронов кадмием, отличаются относительно большей чувствительностью, чем при поглощении бором или ртутью [16].

Через титруемый раствор, в котором требуется определить содержание, например, сульфида, проходит поток тепловых нейтронов от Pu—Be- или другого источника. Интенсивность потока, прошедшего через раствор до титрования (I_0), измеряют сцинтилляционным счетчиком. Затем добавляют из бюретки титрованный раствор нитрата кадмия, выпадающий осадок CdS удаляют фильтрованием или центрифугированием и снова измеряют интенсивность прошедшего потока нейтронов (I). Пока в растворе практически отсутствуют ионы кадмия, величина I заметно не отличается от I_0, а значение I_0/I приближается к единице. После осаждения всего S^{2-} и появления в растворе избыточного количества кадмия, величина I существенно уменьшается, а I_0/I — возрастает. График изменения I_0/I в процессе титрования, т. е.

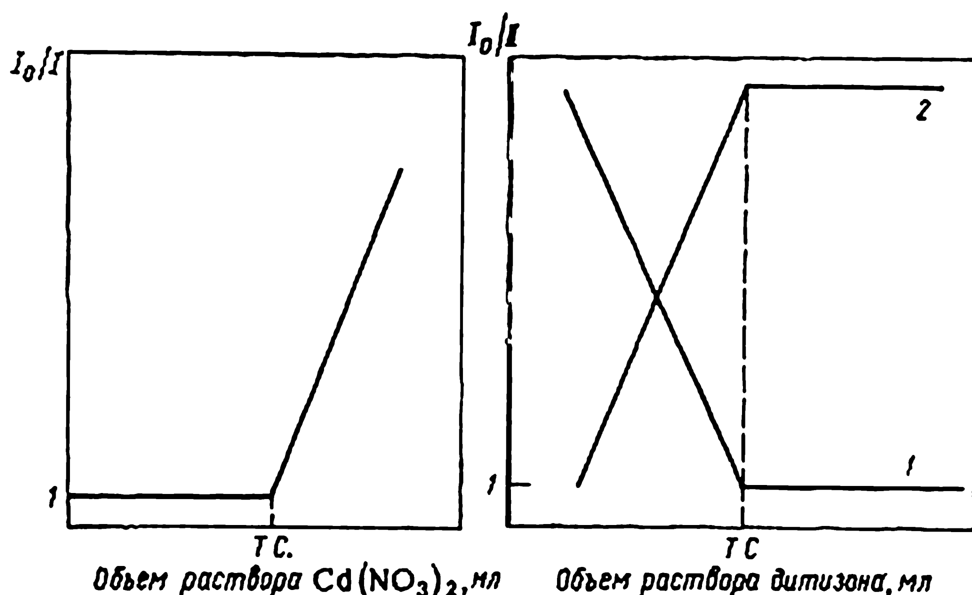


Рис 8 Кривая нейтроно-абсорбционного титрования сульфида натрия раствором нитрата кадмия

Рис 9 Кривая нейтроно-абсорбционного титрования кадмия раствором дитизона в хлороформе

1 — водная фаза, 2 — органическая фаза

кривая титрования, дает возможность найти точку стехиометричности ТС (рис. 8).

Применение экстракции можно показать на примере титрования раствора соли кадмия титрованным раствором дитизона в хлороформе. По мере добавления титранта и взбалтывания содержание кадмия в водной фазе убывает, в органической фазе — возрастает, соответствующим образом изменяется I_0/I в каждой фазе. Кривые титрования позволяют установить точку стехиометричности (рис. 9). За ходом титрования с одинаковым успехом можно наблюдать при исследовании как водной, так и органической фазы.

Важно отметить, что экстракционный вариант позволяет титровать соли элементов, не отличающихся большим сечением захвата нейтронов. В таких случаях применяют соль кадмия в качестве индикатора. Определение возможно, если дитизонат определяемого катиона (например, Cu^{2+}, Bi^{3+} и др.) отличается большей константой образования, чем соответствующее соединение кадмия.

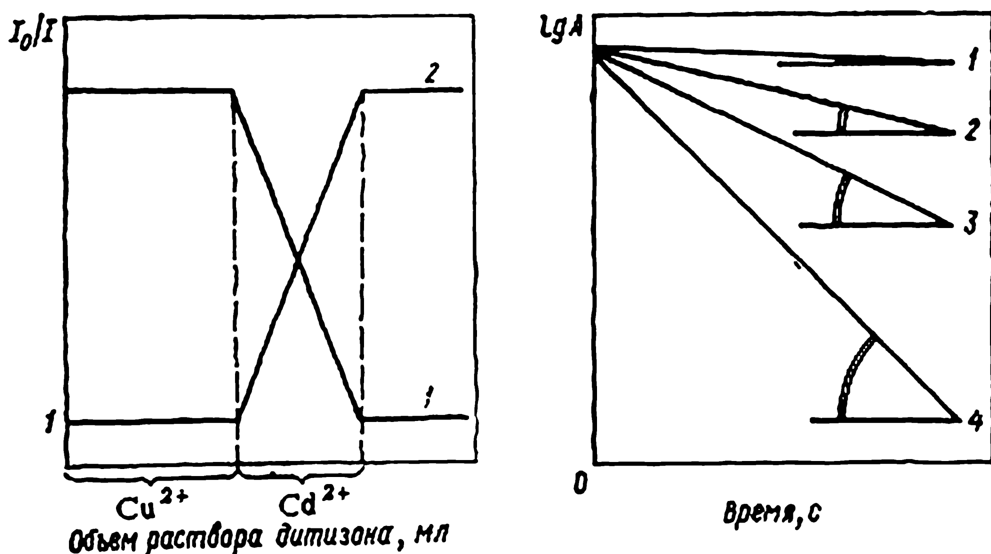


Рис. 10. Кривая нейтроно-абсорбционного титрования меди и кадмия раствором дитизона в хлороформе:
1 — водная фаза, *2* — органическая фаза

Рис. 11. Зависимость lg*A* от продолжительности реакции·
1 — контрольный опыт (насыщенный раствор AgI); *2* — *4* — опыты с возрастающими количествами I.

К анализируемому раствору соли меди добавляют нитрат кадмия и титруют при взбалтывании раствором дитизона, как указано выше. Сначала образуется и экстрагируется дитизонат меди, I_0/I при этом практически постоянно. По окончании реакции с Cu^{2+} начинает титроваться и экстрагироваться дитизонат кадмия, что приводит к возрастанию *I* водной фазы и уменьшению *I*

Таблица 2. Примеры нейтронно-абсорбционных определений

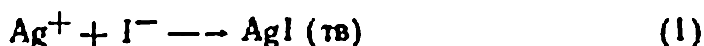
Титруемый оъъект	Титрант	Тип процесса
F^-, $S^{2-}C_2O_4^{2-}$	Cb $(NO_3)_2$	Осаждение
K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+	Na $[B(C_6H_5)_4]$	»
S^-	Hg $(NO_3)_2$	»
Алкалоиды	$K_2[HgI_4]$	»
Cl^-, Br^-, I^-	$AgNO_3$	»
Cd^{2+}, Hg^{2+}, In^{3+}, Ag^+	Дитизон	Экспедиция

органической фазы (рис. 10). Кривые титрования имеют характерный вид и позволяют установить объем титранта, израсходованный на взаимодействие с солью меди.

Примеры нейтронно-абсорбционных определений даны в табл. 2 [16].

Каталиметрическое титрование

Метод анализа, основанный на титровании раствора ингибитора раствором катализатора (или наоборот) или на индикации окончания титрования при помощи кинетической реакции, называют каталиметрическим титрованием. Первое применение этого метода [17] заключалось в использовании реакции



$$Ag^{+} + I^{-} \longrightarrow AgI\ (\text{тв}) \qquad (1)$$

и позволило определять малые концентрации либо соли серебра, либо иодида.

В качестве процесса, катализируемого ионами иода, избрано взаимодействие мышьяковистой кислоты с четырехзарядным церием:



$$2Ce^{4+} + HAsO_2 + H_2O \longrightarrow 2Ce^{3+} + HAsO_3 + 2H^{+} \qquad (2)$$

Соль Ce^{4+} окрашивает раствор в желтый цвет, остальные компоненты этой реакции бесцветны. О скорости протекания реакции судят по уменьшению оптической плотности A раствора, точнее, по тангенсу угла наклона прямой, описывающей зависимость $\lg A$ от продолжительности реакции (рис. 11). К раствору соли серебра добавляют порциями титрованный раствор иодида калия. Пока в растворе имеются свободные ионы серебра, скорость реакции (2) мала ($\operatorname{tg} \alpha \approx 0{,}1$). При появлении избытка ионов иода скорость реакции, т. е тангенс угла наклона прямой, возрастает. По точке пересечения прямых участков кривой титрования находят объем титранта, израсходованного на осаждение серебра в виде иодида. Эти данные позволяют вычислить концентрацию Ag^{+} в анализируемом растворе.

Каталитические реакции очень чувствительны, они позволяют определять катализатор (или ингибитор) при концентрациях порядка 10^{-7}—10^{-9} *М*. Следовательно, начальные титруемые концентрации могут быть порядка 10^{-5}—10^{-7} *М*. Высокая чувствительность отличает ка-

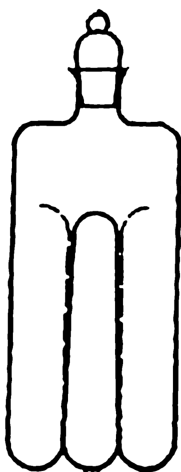


Рис 12 Смеситель

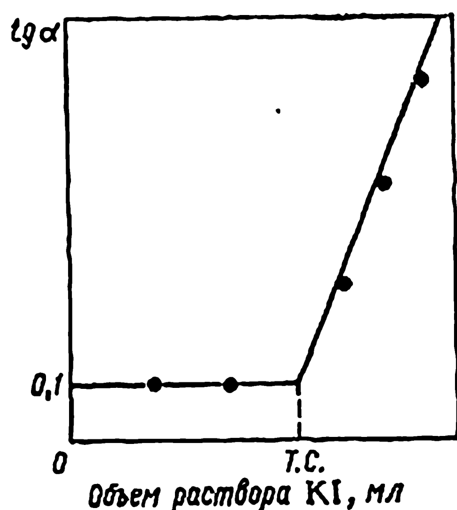
талиметрическое титрование от других титриметрических методов.

Необходимые для работы $n \cdot 10^{-6}$ *М* растворы KI (для определения Ag^{+}) или $AgNO_3$ (для определения I^{-}) готовят из титрованных растворов более высоких концентраций путем точного разбавления водой.

Определение ионов серебра в растворе выполняют следующим способом [17]. Отбирают три пробы исследуемого раствора по 20 мл, добавляют к ним соответственно три разных объема титрованного раствора KI с таким расчетом, чтобы во всех случаях иодид был в избытке по отношению к серебру. Кроме того, добавляют воду до общего объема 25 мл. После перемешивания помещают 25 мл жидкости в один из отростков смесителя (рис. 12). Во второй отросток вводят 1,5 мл 0,1 *М* раствора $(NH_4)_4Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ и 6 мл 3 *М* серной кислоты, а в третий — 6 мл 0,1 *М* раствора мышьяковистой кислоты. Термостатируют 15 мин при 25 °С, быстро смешивают растворы и помещают пробу в кювету (l=5 см) фотоколориметра, связанного с самопищущим прибором. По результатам опытов с данной смесью строят график зависимости $\lg A$ (при 420 нм синий светофильтр) от времени. Полученные данные используют для вычисления тангенса угла наклона прямой и по трем таким результатам строят график в координатах объем введенного титранта — тангенс угла наклона прямой (рис. 13). Точка на графике, соответствующая тангенсу угла наклона при избытке Ag^{+} (т. е. при недостатке KI), для данной температуры постоянна и определяется отдельным опытом.

Возможен обратный порядок титрования, т. е. добавление титрованного раствора $AgNO_3$ к анализируемому раствору иодида; схема кривой титрования приведена на рис. 14.

При концентрациях порядка $n \cdot 10^{-6}$ *М* образование осадка иодида серебра визуально не наблюдается. Анализ можно автоматизировать. Этим определениям мешают каталитически действующие соединения осмия, а также ионы, связывающие Ag^{+} или I^{-} в каталитически



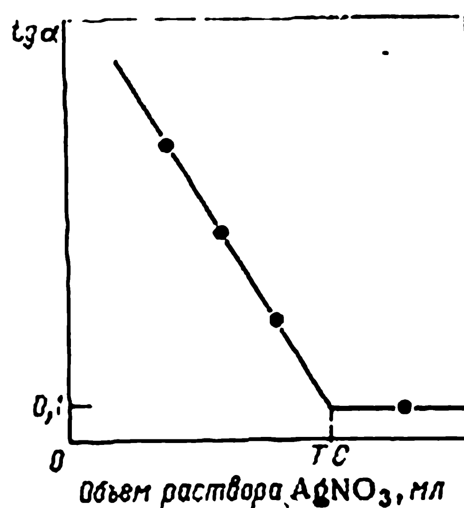


Рис. 13. Кривая каталиметрического титрования Ag^+ раствором KI

Рис 14. Кривая каталиметрического титрования I^- раствором $AgNO_3$.

неактивные соединения (Hg^{2+}, Pd^{2+}, Pb^{2+}, Au^+ связывают ионы иодида; CN^- и SCN^- связывают ионы серебра).

Описаны аналогичные методы каталиметрического титрования палладия [18] и золота [19] с использованием реакции осаждения PdI_2 и AuI и с применением церий-арсенитной реакции для индикации точки стехиометричности. Из других применений каталиметрического титрования необходимо отметить определение гафния [20] и кобальта [21].

Каталиметрическое титрование отличается длительностью операций, но позволяет определять малые концентрации, недоступные другим методам.

В некоторых случаях индикаторная реакция резко ускоряется избыточной каплей раствора катализатора, что приводит к заметному изменению окраски при непосредственном титровании.

Ниже приведены примеры таких определений.

Определение серебра [22]. К титруемому раствору добавляют 5 мл раствора $Ce(SO_4)_2$* и 10 мл раствора $NaAsO_2$**, разбавляют водой до 50—80 мл. Жидкость титруют 0,1 *M* раствором KI при сильном перемешива-

* Растворяют 2,5 г $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ в 100 мл 1 *M* серной кислоты.

** Растворяют 10 г As_2O_3 в 150 мл 0,5 *M* раствора NaOH, после чего нейтрализуют 1 *M* серной кислотой.

нии. Избыточная капля раствора катализирует реакцию Ce^{IV} с AsO_2^-, желтая окраска Ce^{IV} исчезает, наблюдается молочно-желтая взвесь AgI. Переход окраски хорошо заметен.

Для реализации определений необходимо соблюдение следующих условий [23].

1. Титрант должен проявлять каталитическую активность по отношению к применяемой индикаторной реакции.

2. Скорость реакции титрования должна превышать скорость катализируемой индикаторной реакции.

3. Компоненты индикаторной реакции не должны взаимодействовать с определяемым веществом.

Определение хлорид-, бромид- или иодид-ионов. Окисление лейкооснования малахитового зеленого персульфатом катализируется ионами серебра. Ионы галогенидов, образующие с серебром малорастворимые соли, ингибируют эту реакцию.

Раствор соли галогеноводородной кислоты подкисляют серной кислотой, добавляют персульфат калия и лейкооснование малахитового зеленого. Кроме того, вводят активатор — 2,2′-дипиридил. Титруют 0,1 *M* раствором $AgNO_3$ до появления зеленой окраски малахитового зеленого, свидетельствующей о достижении точки стехиометричности [24].

Определение кобальта. Отмеренный объем (например, 10 мл) 0,02 *M* раствора ЭДТА помещают в колбу для титрования, добавляют 0,4 г $NaHCO_3$, 1 мл 0,5%-ного раствора тирона и 1 мл 1%-ного раствора пербората натрия. Титруют при взбалтывании анализируемым раствором соли кобальта. Последний образует с ЭДТА прочный комплексонат; кобальт, содержащийся в первой лишней капле, катализирует окислительно-восстановительную реакцию между перборатом и тироном. Появление желтой окраски продукта окисления тирона указывает на окончание титрования [22].

10 мл 0,02 *M* раствора ЭДТА соответствуют 11,8 мг кобальта.

В другом варианте метода определения кобальта приблизительно 0,2 г $NaHCO_3$ растворяют в 10 мл 0,02 *M* раствора ЭДТА, добавляют 1 мл 0,05%-ного водного раствора ализаринсульфоната натрия и 5 мл 10%-ного раствора пероксида водорода. Разбавляют водой до 60 мл и титруют при взбалтывании анализируе-

мым раствором соли кобальта до исчезновения красно-фиолетовой окраски. Аналогичным способом определяют Mn^{2+} [25].

Определение меди. Ионы меди (и кобальта) катализируют окисление метола (4-метиламинофенол) пероксидом водорода с образованием желтого или бурого продукта. К 10 мл 0,02 *М* раствора ЭДТА прибавляют 2 мл 0,3 *М* раствора KH_2PO_4, 8 мл 0,3 *М* раствора Na_2HPO_4, 1 мл 2%-ного раствора метола и 5 мл 10%-ного H_2O_2. Разбавляют водой до 60 мл и титруют анализируемым раствором соли меди до появления желтой или бурой окраски [25].

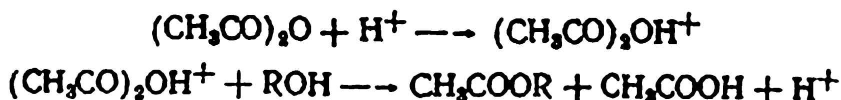
10 мл 0,02 *М* раствора ЭДТА соответствуют 1,27 мг меди.

Другие способы каталитической индикации точки стехиометричности описаны в работе [23].

Термокаталитическое титрование

Термометрические количественные определения основаны на анализе кривой титрования, построенной в координатах: объем израсходованного титранта — температура титруемого раствора. Обычно тепловые эффекты протекающих реакций невелики, поэтому изменения температуры в процессе титрования очень малы. Это заставляет уделять внимание термостатированию и применению чувствительных приборов для регистрации температуры. Бо́льший тепловой эффект (до нескольких градусов) получают, если в титруемый раствор специально вводят такие вещества, реакция между которыми катализируется очень малым избытком титранта. Подбирают такие индикаторные катализируемые процессы, которые сопровождаются значительным экзо- или эндотермическим эффектом [26].

Такой способ рекомендуется для определения органических оснований и солей слабых кислот. Титрантом служит 0,1 *М* раствор хлорной кислоты в уксусной кислоте, индикаторная реакция — ацетилирование этиленгликоля (или другого гидроксилсодержащего соединения ROH) уксусным ангидридом, катализируемая ионами водорода:



$$(CH_3CO)_2O + H^+ \longrightarrow (CH_3CO)_2OH^+$$

$$(CH_3CO)_2OH^+ + ROH \longrightarrow CH_3COOR + CH_3COOH + H^+$$

Навеску, содержащую около 0,1 ммоль анализируемого органического основания или соли слабой кислоты, растворяют в смеси уксусного ангидрида и уксусной кислоты. В полученный раствор вводят главную массу титранта, добавляют ацетилирующееся вещество (этиленгликоль). Для завершения титрования приливают титрант равными порциями через равные отрезки времени (например, по 0,05 мл через каждые 0,5 мин). Температуру измеряют перед добавлением очередной порции титранта. Так как тепловой эффект реакции ацетилирования достаточно велик, то измерения температуры выполняют при помощи ртутного термометра с ценой деления 0,1 °С. Необходимо иметь по 4—5 экспериментальных данных до и после точки стехиометричности. По полученным данным строят кривую титрования, т. е. график зависимости температуры раствора от израсходованного объема титранта (рис. 15). За точку стехиометричности принимают середину последнего отрезка нижнего участка кривой титрования (хотя в аналогичных случаях точка стехиометричности определяется пересечением двух прямых отрезков кривой титрования).

Окончание титрования и начало экзотермической реакции, катализируемой избыточной каплей раствора

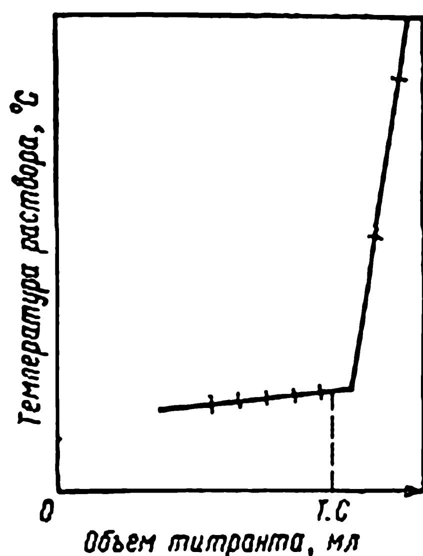


Рис. 15. Кривая термокаталитического титрования.

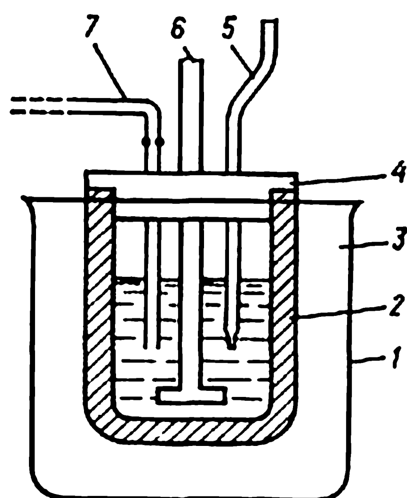


Рис. 16. Схема прибора для термометрической индикации окончания титрования (см. текст):

1 — стакан; 2 — сосуд Дьюара; 3 — теплоизолирующий слой (опилки тефлона); 4 — тефлоновая крышка; 5 — микробюретка; 6 — мешалка; 7 — термопара.

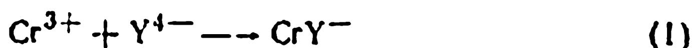
титранта, можно зарегистрировать при помощи прибора, схема которого показана на рис. 16. Термопара соединена с усилителем и самописцем. В сосуд Дьюара вместимостью 10 мл помещают титруемую жидкость и необходимые реагенты. Объем жидкости во время титрования увеличивается незначительно, поэтому влиянием температуры титранта на общую температуру жидкости можно пренебречь [27].

Определение серебра. В сосуд Дьюара вводят из микробюретки 0,5 мл анализируемого раствора серебра, добавляют 1 мл 1 *М* серной кислоты, 1 мл воды, 0,1 мл 1,3 н. раствора $NaAsO_2$ и 0,1 мл 0,1 *М* раствора $Ce(SO_4)_2$. Сосуд закрывают тефлоновой крышкой, опускают мешалку, термопару и капилляр микробюретки. После включения усилителя и самописца начинают титровать 0,01 *М* раствором KI. Титруют медленно — вводят примерно 50 мкл титранта в 1 мин. Окончание титрования легко фиксируется по резкому отклонению кривой титрования. Избыток 1 мкл 0,01 *М* раствора KI вызывает через 20 с повышение температуры титруемого раствора на 0,03 °С [27]. Аналогичным способом определяют Hg^{2+} и Pd^{2+}.

Определение ЭДТА. В сосуд Дьюара помещают 0,5—1 мл анализируемого раствора ЭДТА, добавляют 1,5 мл воды, 0,5 мл 10%-ного раствора карбоната аммония, 0,1 мл 5%-ного раствора пероксида водорода и 0,1 мл 5%-ного раствора резорцина. Сосуд закрывают тефлоновой крышкой и титруют 10^{-2}—10^{-4} *М* раствором $MnCl_2$. Небольшой избыток титранта катализирует экзотермическую окислительно-восстановительную реакцию между пероксидом водорода и резорцином. Момент повышения температуры раствора хорошо фиксируется [28].

Псевдотитрование

В методе, получившем название псевдотитрования, используют такие реакции между титруемым веществом и титрантом, которые непосредственно почти не протекают. Например, реакция между солью хрома и ЭДТА



$$Cr^{3+} + Y^{4-} \longrightarrow CrY^- \quad (1)$$

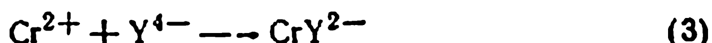
протекает очень медленно, и титрование с использованием этой реакции невозможно. Однако процесс (1) каталитически ускоряется ионами Cr^{2+}. Последние в ма-

лых количествах получаются в растворе путем электровосстановления вблизи поверхности ртутного электрода при pH=4,5—5,4 и потенциале —1,20 В:

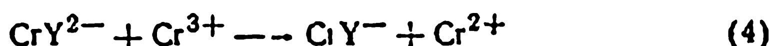


$$Cr^{3+} + e^- \longrightarrow Cr^{2+} \qquad (2)$$

Предполагается следующий механизм каталитического действия Cr^{2+}:



$$Cr^{2+} + Y^{4-} \longrightarrow CrY^{2-} \qquad (3)$$



$$CrY^{2-} + Cr^{3+} \longrightarrow CrY^{-} + Cr^{2+} \qquad (4)$$

Процесс (4) приводит к количественному образованию комплексоната хрома(III) и к регенерации Cr^{2+}. Этот катализатор делает возможным амперометрическое титрование хрома раствором ЭДТА [29].

Другой пример псевдотитрования — взаимодействие $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ с титрованным раствором этилендиамина при каталитическом влиянии электрогенерированного двухзарядного катиона кобальта [30].

Коллоидное титрование

Под таким названием был предложен метод определения знака заряда коллоидных частиц, находящихся в водах [31]. В общих чертах метод заключается в следующем. К 100 мл дистиллированной воды прибавляют 5 мл 10^{-3} н. раствора гликолхитозана — положительно заряженного коллоида, вводят 3 капли 0,1%-ного водного раствора толуидинового синего, окрашивающего жидкость в синий цвет, и титруют 10^{-3} н. раствором поливинилсульфата калия — отрицательно заряженного коллоида. Окончание титрования сопровождается появлением пурпурной окраски; отмечают израсходованный объем титранта V_0. Затем в таких условиях титруют 100 мл исследуемой воды, на это идет V_a титранта. Понятно, что если коллоид, находящийся в воде, имеет положительный заряд, то $V_a > V_0$, в случае отрицательного заряда $V_a < V_0$.

Аналогичную методику применяли для решения задач количественного анализа при использовании реакций, в процессе которых образуются коллоидно-дисперсные продукты.

Для определения катионных поверхностно-активных веществ (например, бромида цетилпиридиния, хлорида цетилтриметиламмония, хлорида тетрадециламмония

и т. п.) титруют $2 \cdot 10^{-3}$ н. раствором поливинилсульфата калия в присутствии толуидинового синего. В зависимости от изменяющегося в точке стехиометричности знака заряда коллоидных частиц введенный цветной индикатор может либо сорбироваться, либо десорбироваться с поверхности частиц, что сопровождается изменением окраски или только оптической плотности жидкости. После добавления каждой порции титранта измеряют оптическую плотность жидкости при 640 нм. Титруемое вещество и титрант образуют солеобразное соединение по схеме



$$Kt^{+}Br^{-} + RSO_4K \longrightarrow RSO_4Kt + KBr$$

Пока в растворе имеется некоторое еще неоттитрованное количество катионного ПАВ, его катионы сорбируются на поверхности золя, сообщают ему положительный заряд. В этих условиях катионы индикатора полностью остаются в растворе. После достижения точки стехиометричности и возникновения небольшого избыточного количества титранта на поверхности золя появляется отрицательный заряд за счет адсорбции аниона титранта, что способствует адсорбции катионов индикатора и вызывает изменение оптической плотности раствора. Строят кривую титрования, т. е. график зависимости оптической плотности от объема добавленного титранта. Перегиб на кривой соответствует точке стехиометричности. Концентрацию титранта устанавливают таким же способом по стандартному раствору, например, бромида цетилпиридиния.

Аналогичным способом титруют растворы солей сульфония $(C_nH_{2n+1})(CH_3)_2S^{+}Br^{-}$ $(n \geqslant 10)$ [32].

Спектрополяриметрическое титрование

Применение оптически активных веществ в анализе основано на том, что они и их соли различаются по значению и даже по знаку оптического вращения. Их можно применять и как индикаторы, и как титранты [33—35].

Оптическое вращение зависит от длины волны света. Вращение измеряют на фотоэлектрическом спектрополяриметре при оптимальной длине волны. Значение вращения при прочих равных условиях зависит от концентрации оптически активного вещества. Чтобы при титро-

вании избежать влияния разбавления анализируемого раствора титрантом, рекомендуется отбирать относительно большой объем анализируемого раствора (50 мл и более) и пользоваться раствором титранта высокой концентрации. Объем такого раствора, расходуемого на титрование, оказывается небольшим, влиянием разбавления можно пренебречь. В этом случае уделяют внимание точности дозировки малых объемов титранта, титруют из микробюретки, позволяющей измерять расходуемые объемы титранта с погрешностью в пределах ±0,001 мл.

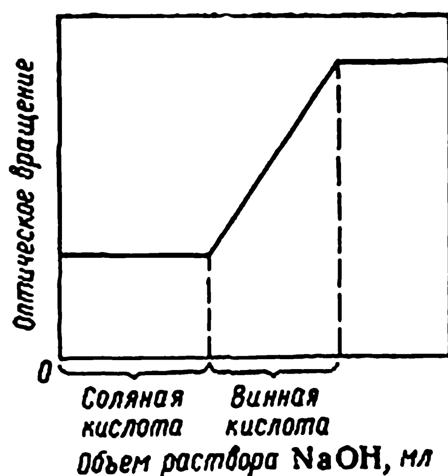
Можно пользоваться и растворами титранта обычных концентраций и работать с бюретками вместимостью 25—50 мл, но в таком случае вводят поправку на разбавление:

$$R_0 = R_t \frac{V_0 + V}{V_0}$$

где R_0 — исправленное значение вращения, R_t — наблюдаемое значение вращения, V_0 — начальный объем титруемого раствора жидкости, мл, V — добавленный объем титранта, мл

Определение кислот и оснований. К отмеренному объему приблизительно 0,1 *М* раствора сильной кислоты (например, 20—25 мл) добавляют 5 мл 0,1 *М* раствора *D*-винной кислоты и титруют 0,1 *М* раствором NaOH. Щелочь реагирует сначала с сильной кислотой, что не вызывает изменения оптического вращения, наблюдаемого при 400 нм. По окончании реакции с сильной кислотой начинает реагировать винная кислота с образованием кислой соли — это приводит к возрастанию вращения, появляется первый перелом на кривой титрования (рис. 17), и если продолжать титрование, то будет наблюдаться второй перелом, соответствующий началу образования средней соли винной кислоты. Кривая титрования позволяет найти объем титрованного раствора щелочи, израсходованный на нейтрализацию сильной кислоты. Если анализируют раствор, одновременно содержащий сильную кислоту и *D*-винную кислоту, то кривая титрования позволяет вычислить раздельно содержание каждой кислоты.

По такой же схеме титруют и растворы более слабых оптически неактивных кислот, при этом требуется, чтобы оптически активная кислота, применяемая в качестве индикатора, характеризовалась константой ионизации хотя бы вдвое меньшей, чем у определяемой кислоты. Например, возможно определение трифторуксус-



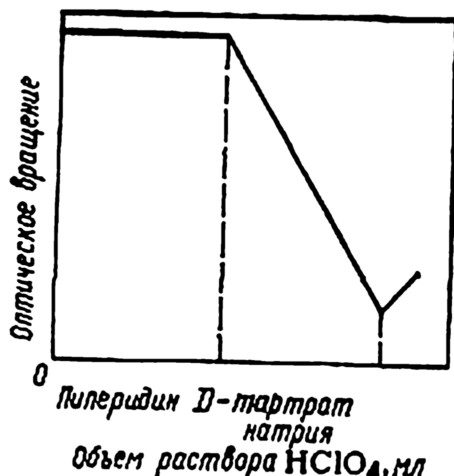


Рис 17 Кривая спектрополяриметрического титрования соляной и винной кислот

Рис 18 Кривая спектрополяриметрического титрования пиперидина в присутствии *D*-тартрата натрия

ной кислоты (р*К*=0,23) или трихлоруксусной кислоты (р*К*=1,66) в присутствии миндальной кислоты $C_6H_5CHOHCOOH$ (р*К*=3,41) как индикатора [33].

Для титрования оснований (пиперидина, триэтиламина и более сильных оснований) в качестве оптически активного индикатора используют *D*-тартрат натрия (среднюю соль), титрантом служит раствор $HClO_4$ или HCl [34]. Кривая титрования показана на рис. 18.

Определение *L*-гистидина. Определение в растворе моногидрохлорида *L*-гистидина заключается в титровании раствором $CuCl_2$. Сначала образуется соединение Cu^{2+} : гистидин = 1 : 2, затем 1 : 1; оба соединения при 400 нм характеризуются меньшим вращением, нежели сам гистидин. В соответствии с этим на кривой титрования наблюдаются две точки стехиометричности (рис. 19). Для вычислений принимают объем титранта, израсходованного до первой точки стехиометричности [33].

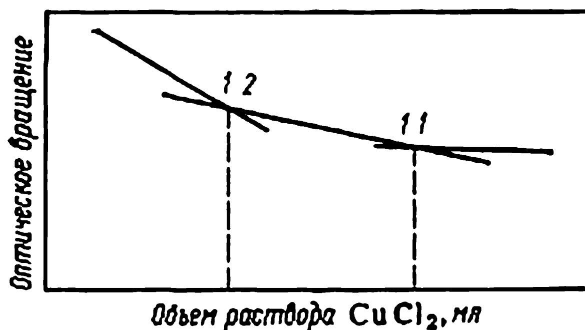
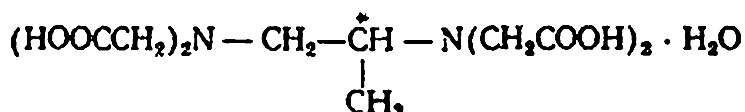


Рис 19. Кривая спектрополяриметрического титрования *L*-гистидина

Определение кальция, стронция, бария и иттрия. Оптически активным титрантом служит раствор 0,25 *М* по 1,2-пропилендиаминотетрауксусной кислоте



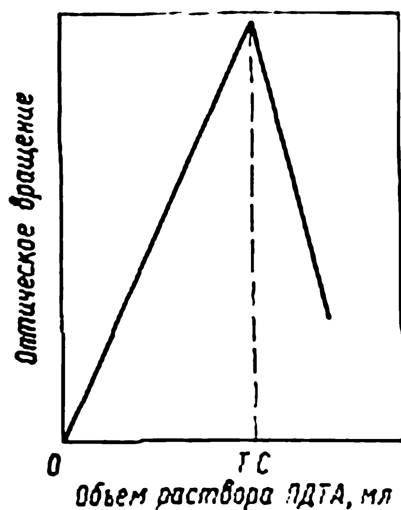
(ПДТА, мол. масса 324,29) и 0,5 *М* по NaOH в 500 мл воды. Раствор стандартизуют титрованием раствора нитрата свинца в присутствии ксиленолового оранжевого. Титр и оптическое вращение при 365 нм сохраняются постоянными в течение 4 месяцев.

ПДТА образует внутрикомплексные соли с Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} и Y^{3+}. Сам титрант — левовращающий, соль бария (стронция, кальция) — правовращающая. При титровании, например, бария оптическое вращение сначала возрастает, а после точки стехиометричности общее вращение уменьшается, кривая титрования проходит через максимум (рис. 20).

Иная картина наблюдается при титровании иттрия — продукт реакции вращает влево больше, чем титрант, на кривой титрования нетрудно заметить точку стехиометричности (рис. 21).

Определение Ca^{2+}, Sr^{2+} или Ba^{2+} выполняют при $pH \approx 10$, определение иттрия — при $pH \approx 5$ [33].

Этот же титрант применен для определения Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+} [35].



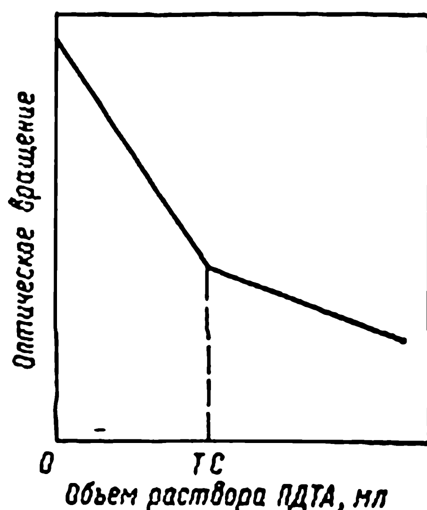
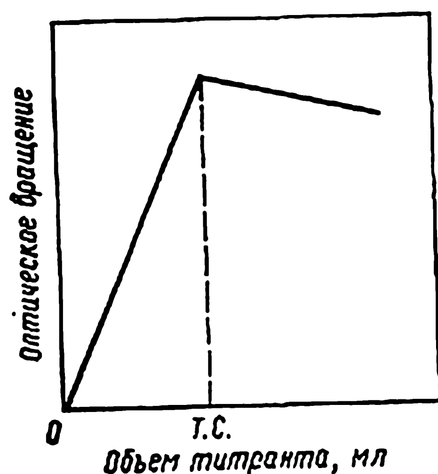


Рис 20 Кривая спектрополяриметрического титрования соли бария.

Рис 21 Кривая спектрополяриметрического титрования соли иттрия.



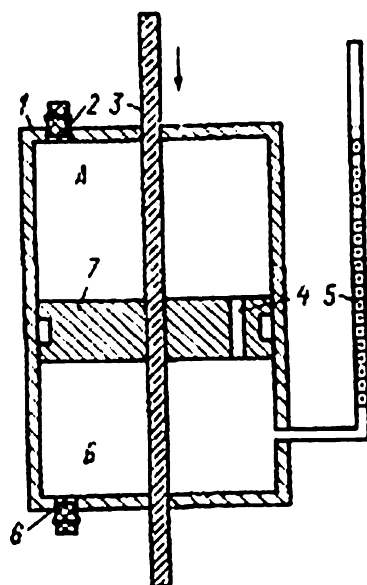


Рис. 22. Кривая спектрополяриметрического титрования соли лантаноида.

Рис. 23 Схема дилатометра:
1 — сосуд. 2, 4, 6 — отверстия; 3 — винт; 5 — капилляр; 7 — перегородка.

Определение лантаноидов. Для определения лантана, празеодима, европия, иттербия применяют оптически активную 1,2-циклогександиаминотетрауксусную кислоту (*транс*) [36]. Для приготовления 0,5 *М* раствора помещают 17,32 г титранта в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 4,8 г NaOH, растворяют в воде и разбавляют водой до метки. Раствор стандартизуют титрованием нитратом свинца в присутствии ксиленового оранжевого.

При pH=4,9 титрант образует с лантаноидами правовращающие соединения состава 1 : 1, в то время как сама 1,2-циклогександиаминотетрауксусная кислота вращает влево.

Смешивают 10 мл анализируемого приблизительно 0,1 *М* раствора соли лантаноида с 10 мл буферного раствора (pH=4,9) и разбавляют водой до 100 мл. К отмеренному объему раствора последовательно добавляют титрант из микробюретки, измеряют вращение при 300 нм, вводят поправку на разбавление (см. выше) и строят кривую титрования, т. е. график зависимости вращения от объема титранта (рис. 22).

Этот же реагент использован для спектрополяриметрического титрования Rh^{3+} [37].

Для спектрополяриметрического определения Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} и Cd^{2+} предложена N-карбоксиметилпирролидин-2-карбоновая кислота [38].

Хемилюминесцентное титрование

Метод основан на протекании в точке стехиометричности характерной хемилюминесцентной реакции с участием люцигенина (мол. масса 510). Для приготовления $5 \cdot 10^{-3}$ *М* раствора отбирают 2,55 г люцигенина, растворяют в воде, разбавляют водой до 1 л. Препарат люцигенина не всегда достаточно чист, поэтому концентрацию раствора устанавливают осаждением из отмеренного объема 1%-ным раствором пикриновой кислоты. Осадок $C_{40}H_{26}N_8O_{14}$ отфильтровывают на стеклянном тигле № 4, промывают холодной водой, сушат при 80 °С и после охлаждения взвешивают; 1 г пикрата соответствует 0,605 г люцигенина

Люцигенин, который ранее использовали в качестве индикатора, применяют как титрант для прямого определения тетрафенилбората $[B(C_6H_5)_4]^-$ [39]. Люцигенин реагирует с тетрафенилборатом в щелочной среде в отношении 1 : 2 с образованием красно-бурого осадка состава $C_{29}H_{22}N_2^{2+}[B(C_6H_5)_4^-]_2$. Его растворимость при $pH \approx 12$ и 20 °С составляет $1{,}35 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Осадок не способен вступать в хемилюминесцентную реакцию.

К 20—30 мл раствора, содержащего 0,05—0,20 ммоль тетрафенилбората натрия, прибавляют 1 мл 0,5 *М* раствора NaOH (без примеси калия), 5 мл 3%-ного пероксида водорода и титруют 0,005 *М* раствором люцигенина в затемненном помещении. При каждом добавлении титранта появляется зеленоватое свечение, исчезающее при взбалтывании. Титруют до появления устойчивого свечения всей жидкости. Следует сначала ориентировочно определить расход титранта, а при повторной операции быстро добавить почти весь необходимый объем раствора люцигенина и затем медленно дотитровать. Ошибка определения не превышает 0,5%.

1 мл 0,005 *М* раствора люцигенина соответствует 3,42 мг тетрафенилбората натрия.

Дилатометрическое титрование

При смешивании растворов двух реагирующих друг с другом веществ суммарный объем жидкости не равен сумме объемов обоих растворов. Отклонения от адди-

тивности невелики — не более 0,1% [40—43]. При смешивании двух жидкостей возможно либо уменьшение (контракция), либо увеличение объема (дилатация).

Схема прибора (дилатометра) показана на рис. 23. Замкнутый сосуд *1* разделен подвижной перегородкой *7* на две камеры — *А* и *Б*. Камеру *А* через отверстие *2* заполняют титрантом, а камеру *Б* через отверстие *6* — титруемым раствором. Градуированный стеклянный капилляр *5* предварительно заполняют водой, отмечают положение мениска. Вращением винта *3* перегородку *7* несколько поднимают. При этом титрант через отверстие *4* переходит из камеры *А* в реакционную камеру *Б*. Объем перешедшего титранта определяют по числу поворотов винта *3*. Отдельными опытами заранее находят объем жидкости, переходящей из одной камеры в другую при одном повороте винта.

При введении титранта объем жидкости в камере *Б* изменяется на величину, отличную от введенного объема. Проводят последовательные замеры положений мениска, соответствующих изменениям объема жидкости в камере *Б*. Строят график в координатах положение мениска — объем введенного титранта (или число поворотов винта *3*). На графике получают точку перегиба, соответствующую моменту окончания реакции.

Необходимо термостатирование для устранения влияния теплового эффекта протекающей реакции. Допускаются колебания температуры в пределах $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ °С.

Методика дилатометрического определения точки стехиометричности отличается сложностью и длительностью операций. Авторы метода видят его преимущества, например, при титровании многоосновных кислот.

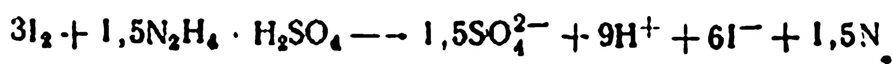
Манометрическое титрование

В этом методе пользуются реакциями, сопровождаемыми выделением малорастворимых газов. За ходом реакции и моментом ее окончания следят по изменению давления в замкнутом термостатируемом сосуде. Ниже приведены примеры таких реакций.

Иодаты определяют титрованием раствором сульфата гидразина в присутствии иодида [44]:



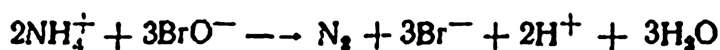
$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$$



$$3I_2 + 1{,}5N_2H_4 \cdot H_2SO_4 \longrightarrow 1{,}5SO_4^{2-} + 9H^+ + 6I^- + 1{,}5N_2$$

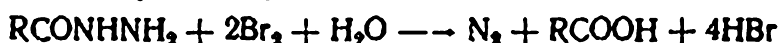
Одному молю иодата соответствует выделение 33,6 л азота (20 °C). Метод позволяет определять иодаты в 10^{-2}—10^{-3} *M* растворах. Титрант применяют в виде 0,1 *M* и более концентрированных растворов.

Соли аммония титруют раствором гипобромита натрия [44]:



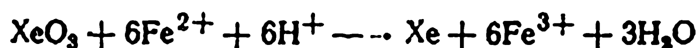
$$2NH_4^+ + 3BrO^- \longrightarrow N_2 + 3Br^- + 2H^+ + 3H_2O$$

Для определения гидразидов используют электрогенерируемый бром [44]:



$$RCONHNH_2 + 2Br_2 + H_2O \longrightarrow N_2 + RCOOH + 4HBr$$

Некоторые восстановители (Fe^{2+}, Ti^{3+}, V^{4+} и др.) определяют титрованием раствором триоксида ксенона [45]:



$$XeO_3 + 6Fe^{2+} + 6H^+ \longrightarrow Xe + 6Fe^{3+} + 3H_2O$$

Триоксид ксенона — довольно сильный окислитель ($E_0 = 2{,}10$ В).

Титрование по изменению ионной силы раствора

Если ионная сила раствора при титровании изменяется, то это может быть использовано для индикации точки стехиометричности. При одинаковом изменении ионной силы μ, коэффициенты активности f ионов разного заряда изменяются различно:

$$\lg f = -0{,}5Z^2\sqrt{\mu}$$

где Z — заряд иона

Реальный окислительно-восстановительный потенциал системы

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{f_o c_o}{f_в c_в} = E_0 + \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{f_o}{f_в} + \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{c_o}{c_в}$$

при изменении ионной силы изменяется, так как при этом изменяется отношение $f_o/f_в$.

В раствор перед титрованием вводят обратимую окислительно-восстановительную систему, например Fe^{III}/Fe^{II} или Ce^{IV}/Ce^{III} и т. п., играющую роль индикатора. При титровании E изменяется [46]. Желательно, чтобы начальная ионная сила раствора была небольшой. Метод изучен на реакции хлорида бария с сульфатом натрия.

Протекание реакций окисления — восстановления, комплексообразования и других сопровождается заметным изменением магнитной восприимчивости. Измеряя эту величину по мере добавления титранта, можно решать задачи количественного анализа или исследовать стехиометрию реакции [47]. При постепенном добавлении титранта магнитная восприимчивость увеличивается или понижается до точки стехиометричности, после чего дальнейшее добавление титранта не вызывает изменений. Такой способ применен для титрования соли никеля раствором дитиооксалата и гексацианоферрата (II) раствором бромата калия в солянокислой среде [47], а также для титрования солей гадолиния, неодима, самария раствором оксалата калия [48].

Сталагмометрическое титрование

В этом методе конечную точку находят измерением поверхностного натяжения на границе между титруемым раствором и ртутью, вытекающей из капилляра, опущенного в раствор. Натяжение оценивают по периоду капания ртути (секундомер) при заданном давлении и 25 °С. Определения возможны при таких реакциях, в которых образуются или расходуются поверхностно-активные вещества, например осадительное титрование додецилбензилсульфоната раствором хлорида тетрадецилметилбензиламмония. В точке стехиометричности наблюдается максимальный период капания ртути [49]. Описано сталагмометрическое титрование ЭДТА раствором $CuSO_4$ в присутствии NaCl или NaBr; сначала образуется поверхностно-неактивный комплексонат меди, избыток титранта образует с ионами Cl^- или Br^- поверхностно-активный галогенидный комплекс меди [49].

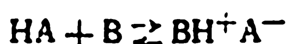
Диэлектрометрическое титрование

Для титрования с диэлектрометрической индикацией точки стехиометричности необходимы чистые, осушенные растворители с малой диэлектрической проницаемостью [50] (табл. 3).

Таблица 3 Растворители с малой диэлектрической проницаемостью (25 °С)

Растворитель	ε	Растворитель	ε
н-Пентан	1,836	Толуол	2,374
Циклогексан	2,017	Этилбензол	2,392
Четыреххлористый углерод	2,227	*о*-Ксилол	2,567
Бензол	2,274	Тетралин	2,749

Взаимодействие кислот (НА) и оснований (В), растворенных в одном из таких растворителей, приводит к образованию ионных ассоциатов:



$$HA + B \rightleftarrows BH^+A^-$$

Этот процесс в свою очередь обусловливает возрастание диэлектрической проницаемости жидкости.

Если раствор кислоты, например, в бензоле, титровать раствором основания в этом же растворителе, то сначала диэлектрическая проницаемость увеличивается пропорционально концентрации образующегося ионного ассоциата. По достижении точки стехиометричности и при продолжении титрования этот параметр сохраняется практически постоянным. В точке стехиометричности наблюдается перелом кривой титрования.

Возможность титрования с диэлектрометрической индикацией точки стехиометричности изучалась на взаимодействии 10^{-3} *М* бензольных растворов пикриновой кислоты с растворами триэтиламина и N,N-диметилбензиламина. Диэлектрическая проницаемость в течение титрования при указанных концентрациях изменяется на несколько единиц во втором знаке после запятой. Проницаемость определяется экспериментально с точностью до ±0,0002, что позволяет вполне удовлетворительно следить за ходом титрования [50].

Вискозиметрическое титрование

Водные растворы протеинов характеризуются вязкостью, которая при pH, соответствующем изоэлектрической точке, имеет заметный максимум. Это позволяет применять протеины в качестве кислотно-основных инди-

каторов. Метод не имеет преимуществ перед титрованием в присутствии цветных индикаторов.

Сравнительно недавно [51] предложено кислотно-основное вискозиметрическое титрование без применения индикаторов, с использованием автоматического вискозиметра. Вязкость измеряют по скорости вытекания термостатированного раствора. Для получения удовлетворительных результатов скорость истечения определенного объема раствора должна быть 100—300 с. Чтобы снизить влияние разбавления раствора на вязкость, концентрация титранта должна быть хотя бы на порядок выше концентрации анализируемого раствора.

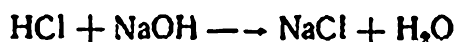
Строят кривую титрования, т. е. график зависимости скорости вытекания от добавленного объема титранта. Точка стехиометричности находится на пересечении двух прямолинейных отрезков кривой титрования.

Метод дает возможность определять концентрации слабых электролитов, например пиридина, фенолов и др., а также двух родственных веществ в растворе.

Криоскопическое титрование

Метод основан на изменении депрессии температуры замерзания раствора в процессе титрования [52]. Напомним, что депрессия зависит не от природы растворенных веществ, а от суммарной концентрации недиссоциированных молекул и ионов. Если пользоваться титрантом относительно высокой концентрации (5*М*), то можно пренебречь влиянием происходящего при этом незначительного уменьшения концентрации титруемого вещества.

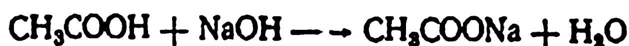
Рассмотрим, например, титрование HCl раствором NaOH:



$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

До точки стехиометричности общая концентрация ионов практически не изменяется, следовательно, не изменяется и температура замерзания. После точки стехиометричности к образовавшемуся NaCl прибавляется избыток NaOH, т. е. общая концентрация ионов возрастает, увеличивается и депрессия температуры замерзания раствора. Перегиб на кривой титрования соответствует точке стехиометричности.

Рассмотрим нейтрализацию слабой кислоты:



$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

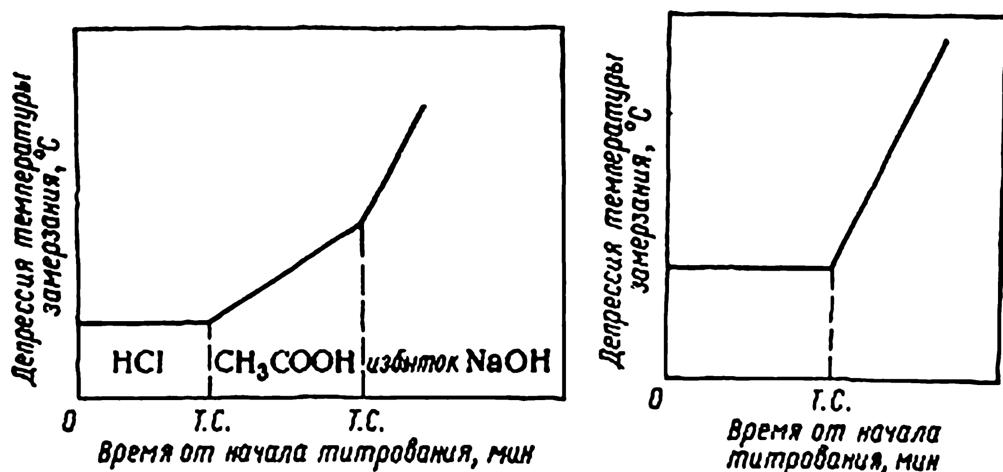


Рис. 24. Кривая криоскопического титрования соляной и уксусной кислот.

Рис. 25. Кривая криоскопического титрования нитрата серебра.

Из одной молекулы кислоты образуются два иона. Суммарная концентрация молекул кислоты и появившихся ионов CH_3COO^- и Na^+ в процессе титрования возрастает. Это увеличивает депрессию, которая возрастает еще больше после точки стехиометричности (рис. 24).

При титровании нитрата серебра вместо осаждаемых ионов серебра в раствор поступает эквивалентное количество ионов натрия:



$$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

Это не вызывает изменения депрессии. После точки стехиометричности общая концентрация ионов возрастает за счет избытка NaCl, увеличивается и депрессия (рис. 25).

Криоскопическая константа воды равна 1,86 °С. Следовательно, возрастанию концентрации на 10^{-2} *М* соответствует депрессия около 0,02 °С.

Для титрования в сосуд Дьюара помещают 25 мл воды при 4 °С и 25 г чистого измельченного льда, вводят определенный объем (5—10 мл) анализируемого раствора. В сосуд помещают терморезистор для наблюдения за температурой смеси. Включают магнитную мешалку и из автоматической бюретки (или из сосуда Мариотта) вводят титрант со скоростью 0,025—0,100 мл/мин. Одновременно включают секундомер. Продолжительность титрования 10—20 мин. Отмечают время от начала тит-

рования и соответствующее показание терморезистора, строят кривую титрования и находят точку стехиометричности.

Метод применен для титрования 1—2,5 ммолей HCl или CH_3COOH и 2,5 ммоля $AgNO_3$ или NaCl в титруемой пробе.

Аналогичный способ предложен для кислотно-основного криоскопического титрования в бензольных растворах (основания: гексиламин, циклогексиламин, додециламин, пиперидин, бензиламин, дибензиламин и др.; кислоты: трифторуксусная, трихлоруксусная, уксусная). Криоскопическая константа бензола равна 5,07 °С.

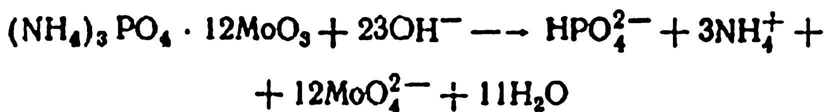
Описан вариант криоскопического титрования кислот и оснований в малых объемах раствора, а также метод криоскопического титрования органических веществ [53].

Кроме применения непосредственно для целей количественного анализа криоскопическое титрование может быть использовано для изучения механизма некоторых реакций.

Умножительные методы

На непосредственное титрование малых количеств тех или иных веществ расходуются небольшие объемы титрантов и ошибки определения оказываются очень большими. Иногда расход титранта находится в пределах 1—2 капель, говорить о точности здесь вообще невозможно. Для титриметрических определений малых количеств желательно, чтобы соотношение титрант : титруемое вещество было по возможности большим. Если имеется выбор, то предпочтение отдают такой реакции, в которой это соотношение максимально, и тогда при прочих равных условиях ошибки титрования относительно малы и нижний предел определяемых концентраций находится в области малых величин.

Известны реакции, применяемые в титриметрическом анализе, при которых соотношение титрант : титруемое вещество довольно велико, например:

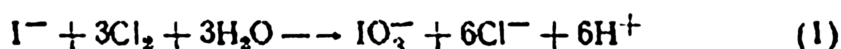


$$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 23OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + 3NH_4^+ + 12MoO_4^{2-} + 11H_2O$$

Здесь $OH^- : P = 23 : 1$, и следовательно 1 мл 0,1 *М* раствора щелочи соответствует всего 0,135 мг фосфора.

Однако таких реакций немного, и для достижения высоких соотношений между количествами титранта и титруемого вещества прибегают к особым — умножительным реакциям, приводящим к увеличению (умножению) расхода титранта во много раз. Большинство умножительных методов, несмотря на разнообразие используемых реакций, заканчивается титрованием иода

Определение иодидов. Принцип и технику умножительного метода можно показать на примере определения малых количеств иодида [54]. Метод заключается в предварительном окислении иодида до иодата, например, действием хлорной или бромной воды:



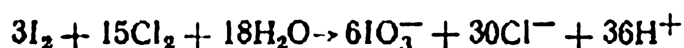
$$I^- + 3Cl_2 + 3H_2O \rightarrow IO_3^- + 6Cl^- + 6H^+ \quad (1)$$

Избыток хлора или брома удаляют кипячением, охлаждают, добавляют иодид калия и серную кислоту:



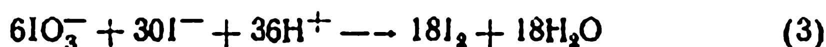
$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O \quad (2)$$

Выделившееся количество иода теперь в 6 раз больше начального количества во взятой пробе. Это одна из первых и самых распространенных умножительных реакций. Однако умножение можно продолжить. Иод, полученный по реакции (2), отгоняют, к отгону снова добавляют хлорную воду:



$$3I_2 + 15Cl_2 + 18H_2O \rightarrow 6IO_3^- + 30Cl^- + 36H^+$$

Избыток хлора удаляют кипячением и после охлаждения вводят раствор иодида калия:



$$6IO_3^- + 30I^- + 36H^+ \rightarrow 18I_2 + 18H_2O \quad (3)$$

Теперь уже получается 36-кратное титруемое количество иода по сравнению с начальным содержанием иодида. Нетрудно вычислить, что 1 мл 10^{-2} *М* раствора тиосульфата соответствует 0,0353 мг иодида. Высокая чувствительность иодиметрии позволяет пользоваться и растворами тиосульфата меньших концентраций, например $2 \cdot 10^{-3}$ *М*.

Благодаря умножительным реакциям фактически титруемое количество вещества значительно увеличивается, возрастает и точность определения.

Описанные операции можно повторить и достигнуть 36·6=216-кратного и далее 216·6=1296-кратного умножения, однако при этом будет возрастать и влияние эк

спериментальных ошибок. Отгонка иода не только требует затрат времени, но и является причиной потерь.

Другие умножительные методы (см. ниже) в большинстве случаев также используют схему $I^- \to IO_3^- \to 3I_2$, но без отгонки иода [55]. Число операций, необходимых для выполнения одного определения, остается довольно большим.

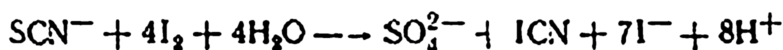
В некоторых вариантах иодид окисляется до иодата действием хлорамина, избыток последнего восстанавливают, добавляя бромид калия, а выделившийся бром восстанавливают муравьиной кислотой [56]:



$$HCOOH + Br_2 \longrightarrow 2HBr + CO_2$$

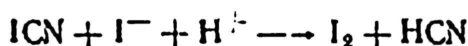
Варианты умножительного метода определения иодидов см. в работах [57].

Определение роданидов [58]. Титриметрическое определение малых количеств роданид-ионов с применением умножения основано на окислении в бикарбонатной среде избытком иода:



$$SCN^- + 4I_2 + 4H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + ICN + 7I^- + 8H^+$$

При подкислении иодциан реагирует с иодидом:



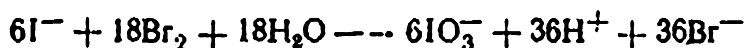
$$ICN + I^- + H^+ \longrightarrow I_2 + HCN$$

Таким образом, суммарный процесс выражается уравнением



$$SCN^- + 3I_2 + 4H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 6I^- + HCN + 7H^+$$

После подкисления серной кислотой экстрагируют избыток иода несколькими порциями хлороформа. К водному раствору прибавляют бромную воду для окисления иодида до иодата:



$$6I^- + 18Br_2 + 18H_2O \longrightarrow 6IO_3^- + 36H^+ + 36Br^-$$

Одновременно HCN превращается в бромциан:



$$HCN + Br_2 \longrightarrow BrCN + H^+ + Br^-$$

Избыток брома восстанавливают муравьиной кислотой и вводят раствор KI:



$$6IO_3^- + 30I^- + 36H^+ \longrightarrow 18I_2 + 18H_2O$$



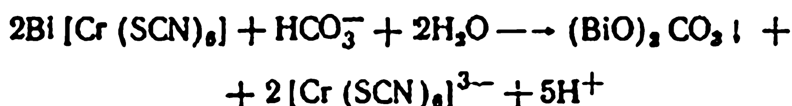
$$BrCN + 2I^- + H^+ \longrightarrow I_2 + HCN + Br^-$$

Выделившийся иод титруют 0,002 *М* раствором тиосульфата.

Из приведенных уравнений следует, что одному роданид-иону соответствует в результате умножительных реакций 19 молекул иода. Значит, 1 мл 0,002 *М* раствора тиосульфата соответствует 3,05 мкг SCN^-.

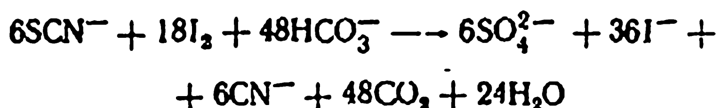
Определение заключается в выполнении следующих операций. Пробу анализируемого раствора, содержащего 3—90 мкг SCN^-, помещают в делительную воронку, добавляют 10 мл насыщенного раствора $NaHCO_3$ и взбалтывают 5 мин с 0,5 мл насыщенного раствора иода в хлороформе. Подкисляют 4 мл 4 н. серной кислоты и избыток иода экстрагируют хлороформом последовательно четырьмя порциями по 10 мл. Водный слой полностью переносят в колбу вместимостью 100 мл с притертой пробкой, добавляют 1 мл насыщенной бромной воды и взбалтывают. Через 5 мин добавляют 3 мл 90%-ной муравьиной кислоты и затем 1,5 г чистого KI. Еще через 5 мин выделившийся иод титруют 0,002 *М* раствором тиосульфата [58].

Определение висмута [58]. Метод основан на осаждении малых количеств висмута в виде $Bi[Cr(SCN)_6]$ и последующем определении роданида, как описано в предыдущем методе. К 1,5—2 мл анализируемого раствора содержащих 20—100 мкг висмута, добавляют азотную кислоту до концентрации 0,3—1 *М* и несколько капель насыщенного водного раствора гексароданохромиата калия $K_3[Cr(SCN)_6]$. Для полного осаждения $Bi[Cr(SCN)_6]$ требуется 15—20 мин, при 10 мкг Bi^{3+} полное осаждение достигается только через несколько часов. Осадок промывают 2 раза порциями по 2 мл холодной воды и обрабатывают 5 мл насыщенного раствора гидрокарбоната натрия:



$$2Bi[Cr(SCN)_6] + HCO_3^- + 2H_2O \longrightarrow (BiO)_2CO_3\downarrow + 2[Cr(SCN)_6]^{3-} + 5H^+$$

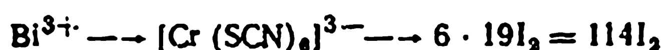
К полученному раствору добавляют еще 10 мл 5%-ного раствора $NaHCO_3$ и 0,5 мл насыщенного раствора иода в хлороформе и взбалтывают. При этом роданид окисляется до сульфата, Cr^{3+} не окисляется:



$$6SCN^- + 18I_2 + 48HCO_3^- \longrightarrow 6SO_4^{2-} + 36I^- + 6CN^- + 48CO_2 + 24H_2O$$

Дальнейшие операции — такие же, как описаны при определении роданида. Было показано, что каждому ро-

данид-иону в результате умножительных реакций соответствует 19 молекул иода. Значит



$$Bi^{3+} \longrightarrow [Cr(SCN)_6]^{3-} \longrightarrow 6 \cdot 19I_2 = 114I_2$$

1 мл 0,002 *М* раствора $Na_2S_2O_3$ соответствует 1,83 мкг висмута.

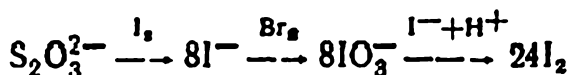
Умножительные реакции позволили заменить определение малых количеств висмута более точным титрованием относительно больших количеств иода. Определению висмута не мешают Sb, Cd, Zn, Al, Fe, Mn, Co, Ni и др., мешают Hg^+, Hg^{2+}, AsO_4^{3-}.

Определение тиосульфата [58]. В щелочной среде иод образует гипоиодит, который окисляет тиосульфат до сульфата:



$$S_2O_3^{2-} + 4I_2 + 10OH^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + 8I^- + 5H_2O$$

При подкислении выделяется избыток иода, его удаляют экстрагированием хлороформом. Иодид, остающийся в водной фазе, окисляют бромной водой до IO_3^-; избыток брома восстанавливают муравьиной кислотой, вводят KI и выделившийся иод титруют тиосульфатом:

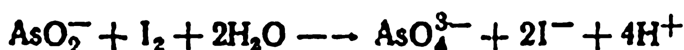


$$S_2O_3^{2-} \xrightarrow{I_2} 8I^- \xrightarrow{Br_2} 8IO_3^- \xrightarrow{I^- + H^+} 24I_2$$

1 мл 10^{-2} *М* раствора тиосульфата соответствует 0,0233 мг тиосульфата.

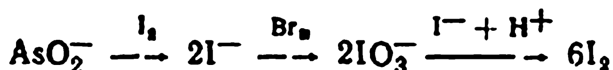
Другие варианты умножительного определения тиосульфата см. в работе [59].

Определение арсенита [59]. Арсенит окисляют иодом в гидрокарбонатной среде:



$$AsO_2^- + I_2 + 2H_2O \longrightarrow AsO_4^{3-} + 2I^- + 4H^+$$

После подкисления избыток иода удаляют экстрагированием и далее выполняют ряд уже описанных выше операций:



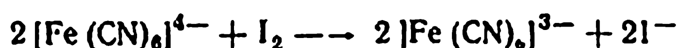
$$AsO_2^- \xrightarrow{I_2} 2I^- \xrightarrow{Br_2} 2IO_3^- \xrightarrow{I^- + H^+} 6I_2$$

1 мл 10^{-2} *М* раствора тиосульфата соответствует 0,089 мг AsO_2^-.

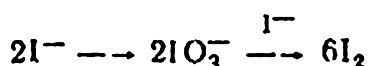
Определение гексацианоферрата(II) [60]. Смешивают 1—5 мл анализируемого раствора, содержащего 1—5 мг $[Ee(CN)_6]^{4-}$ с 5 мл 5%-ного раствора $NaHCO_3$ и взбалтывают с 0,5 мл насыщенного раствора иода в

хлороформе. Через 10—15 мин избыток иода удаляют трехкратной экстракцией хлороформом (по 5 мл) Водный раствор отделяют, смешивают с 5 мл 2 *М* раствора ацетата натрия и 2 мл насыщенной бромной воды Избыток брома восстанавливают, добавляя 1 мл 1 *М* раствора муравьиной кислоты. После введения 5 мл 10%-ного раствора KI титруют выделившийся иод 0,05 *М* раствором тиосульфата.

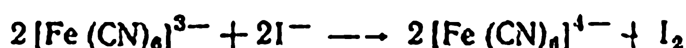
Происходящие здесь реакции можно описать следующими уравнениями:



$$2[Fe(CN)_6]^{4-} + I_2 \longrightarrow 2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2I^-$$



$$2I^- \longrightarrow 2IO_3^- \xrightarrow{I^-} 6I_2$$

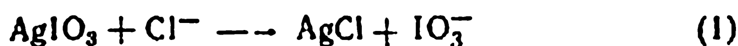


$$2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2I^- \longrightarrow 2[Fe(CN)_6]^{4-} + I_2$$

Таким образом, каждому иону $[Fe(CN)_6]^{4-}$ в начальном растворе соответствует 3,5 молекулы иода, т. е. здесь наблюдается 7-кратное умножение.

1 мл 0,05 *М* раствора тиосульфата соответствует 1,51 мг $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Определение хлоридов. Умножительный способ определения хлоридов основан на реакциях обмена с малорастворимыми иодатами [55]:



$$AgIO_3 + Cl^- \longrightarrow AgCl + IO_3^- \qquad (1)$$



$$Hg(IO_3)_2 + 2Cl^- \longrightarrow Hg_2Cl_2 + 2IO_3^- \qquad (2)$$

Отмеренный объем исследуемого раствора взбалтывают с заранее приготовленным осадком $AgIO_3$ или $Hg_2(IO_3)_2$, или, при малых концентрациях, пропускают раствор хлорида через колонку, например, с $AgIO_3$ К фильтрату (элюату) добавляют HCl и KI и выделившийся иод титруют раствором тиосульфата. Вместо 1 моль хлорид-иона получают и титруют 3 моль иодат-иона.

1 мл 10^{-2} *М* раствора тиосульфата соответствует 0,059 мг хлорид-иона

Заметная растворимость реагентов, особенно $AgIO_3$ в воде, вызывает необходимость в постановке параллельного контрольного опыта с заменой анализируемого раствора таким же объемом воды. Данные контрольного опыта вычитают из результатов, полученных с исследуемым раствором.

Определение фторидов. Метод основан на реакции



$$Ca(IO_3)_2 + 2NaF \longrightarrow 2NaIO_3 + CaF_2\downarrow$$

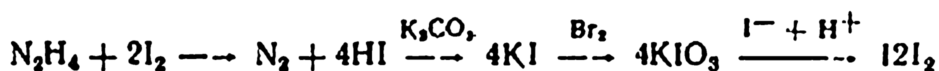


$$\text{т. е. } F^- \longrightarrow IO_3^- \longrightarrow 3I_2$$

1 мл 0,1 *М* раствора тиосульфата соответствует 0,316 мг фторид-иона [61].

Навеску, содержащую 0,5—8 мг F^-, обрабатывают в колбе 10 мл насыщенного водного раствора иодата кальция (2,92 г/л, 25 °С). Взбалтывают 1 мин и вводят 20 мл изопропилового спирта для осаждения избытка иодата кальция (его растворимость в 68%-ном изопропиловом спирте 0,0345 г/л, 25 °С). Через несколько минут фильтруют через стеклянный тигель. Осадок, т. е. $CaF_2 + Ca(IO_3)_2$, промывают 10—20 мл изопропилового спирта. К фильтрату, содержащему $NaIO_3$ в количестве эквивалентном фториду, добавляют 5 мл HCl (1 : 1), 2 капли 1%-ного раствора молибдата аммония и 5 мл 10%-ного раствора иодида калия. Выделившийся иод титруют 0,05—0,1 *М* раствором тиосульфата до обесцвечивания. Одновременно ставят контрольный опыт без фторида, полученные результаты учитываются при вычислении содержания фторида.

Определение гидразина [62]. К 10 мл раствора, содержащим 0,1—1 мг соли гидразина, прибавляют на каждые предполагаемые 0,1 мг соли по 0,5 мл 5%-ного раствора поташа и по 1 мл раствора иода в хлороформе (0,3 г I_2 в 250 мл $CHCl_3$). Взбалтывают 2 мин и слой хлороформа удаляют. Водную фазу 3 раза промывают взбалтыванием с порциями $CHCl_3$ по 10 мл для удаления следов иода. Добавляют 3 мл 2 *М* раствора ацетата натрия, окисляют иодид бромной водой, избыток брома восстанавливают муравьиной кислотой. Добавляют 5 мл ацетатного буферного раствора (pH≈3,5) и избыток 10%-ного раствора KI. Выделившийся иод титруют 10^{-2} *М* раствором тиосульфата. Схема протекания реакций:



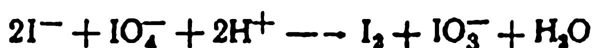
$$N_2H_4 + 2I_2 \longrightarrow N_2 + 4HI \xrightarrow{K_2CO_3} 4KI \xrightarrow{Br_2} 4KIO_3 \xrightarrow{I^- + H^+} 12I_2$$

Нетрудно вычислить, что 1 мл 10^{-2} *М* $Na_2S_2O_3$ соответствует 0,0117 мг гидразина.

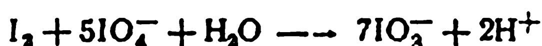
Определение иодида. Значительный интерес представляют умножительные методы, основанные на окислении периодатом. Сначала рассмотрим оригинальный метод

определения малых количеств иодидов, приводящий к 24-кратному умножению [63].

К раствору, содержащему 10—200 мкг I^-, добавляют 2,5 мл раствора периодата калия* и разбавляют водой до 5 мл. Через 5—10 мин сосуд помещают в кипящую водяную баню и спустя 30 мин охлаждают. При этом протекают окислительно-восстановительные реакции:



$$2I^- + IO_4^- + 2H^+ \longrightarrow I_2 + IO_3^- + H_2O$$

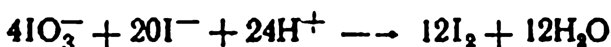


$$I_2 + 5IO_4^- + H_2O \longrightarrow 7IO_3^- + 2H^+$$



$$I^- + 3IO_4^- \longrightarrow 4IO_3^-$$

К раствору добавляют 5 мл свежеприготовленного 25%-ного раствора молибдата аммония**, который маскирует избыток IO_4^-, но не связывает IO_3^-. Затем вводят 5 мл ацетатного буферного раствора*** с pH=2,2 и 2,5 мл 10%-ного раствора KI:

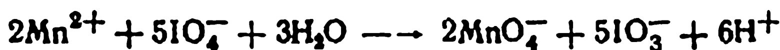


$$4IO_3^- + 20I^- + 24H^+ \longrightarrow 12I_2 + 12H_2O$$

Выделившийся иод титруют через 2 мин 0,002 *M* раствором тиосульфата. Вместо 1 моль иодида фактически титруют 24-кратное количество иода. Следовательно, 1 мл 0,002 *M* раствора $Na_2S_2O_3$ соответствует 0,0106 мг I^-.

Для учета влияния примесей в реагентах одновременно в тех же условиях ставят контрольный опыт.

Определение марганца. Метод основан на окислении Mn^{2+} периодатом с образованием перманганата и иодата:



$$2Mn^{2+} + 5IO_4^- + 3H_2O \longrightarrow 2MnO_4^- + 5IO_3^- + 6H^+$$

Избыток периодата маскируют, добавляя молибдат, после чего подкисляют и вводят иодид калия:



$$2MnO_4^- + 5IO_3^- + 35I^- + 46H^+ \longrightarrow 20I_2 + 2Mn^{2+} + 23H_2O$$

---

* Растворяют 1,75 г перекристаллизованного KIO_4 в 100 мл горячей воды, разбавляют водой до 500 мл и добавляют 3 мл насыщенного раствора буры. Получают жидкость с pH=7,3; сохраняют в склянке из темного стекла.

** Образование 6-молибдопериодата см. *D. Burnel*, C. r., 1965, v. 261, p. 1982.

*** Смешивают 8 мл 0,2 *M* раствора ацетата натрия с 20 мл ледяной уксусной кислоты.

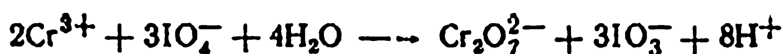
Выделившийся иод титруют тиосульфатом. 1 моль Mn^{2+} соответствует 10 моль иода.

1 мл 10^{-2} *М* раствора тиосульфата соответствует 0,0275 мг марганца.

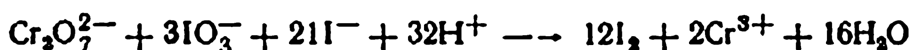
Помещают в небольшую колбу 1—5 мл анализируемого раствора, содержащего 0,005—0,05 мг Mn^{2+}, добавляют 1 мл 30%-ной азотной кислоты, 2 мл раствора периодата калия (1,40 г KIO_4 в 500 мл раствора), разбавляют водой до 10 мл и нагревают 30 мин в кипящей водяной бане. После охлаждения добавляют 1,5 мл 30%-ного раствора K_2CO_3, 5 мл свежеприготовленного 12,5%-ного раствора молибдата аммония и 10 мл свежеприготовленного ацетатного буферного раствора с pH≈2. Раствор смешивают с 2,5 мл 10%-ного раствора KI и через 2 мин выделившийся иод титруют $2\cdot10^{-3}$ *М* раствором тиосульфата. При вычислении учитывают (вычитают) результаты одновременно в таких же условиях поставленного контрольного опыта с дистиллированной водой [64].

1 мл $2\cdot10^{-3}$ *М* раствора тиосульфата соответствует 0,0055 мг марганца.

Аналогичным способом можно определять хром [65]:



$$2Cr^{3+} + 3IO_4^- + 4H_2O \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 3IO_3^- + 8H^+$$



$$Cr_2O_7^{2-} + 3IO_3^- + 21I^- + 32H^+ \longrightarrow 12I_2 + 2Cr^{3+} + 16H_2O$$

1 мл $2\cdot10^{-3}$ *М* раствора тиосульфата соответствует 0,0086 мг хрома.

Умножительные методы определения AsO_2^- и SO_3^{2-} с применением периодата калия см. в работе [65].

Физическое (фазовое) титрование

Физическое (фазовое) титрование — методы титрования, при выполнении которых химических процессов между титруемым веществом и титрантом не происходит. Прямое физическое титрование основано на плохой растворяющей способности титранта по отношению к одному из компонентов титруемой жидкой бинарной системы (раствора) при хорошей растворимости второго компонента [66]. В процессе титрования растворимость определяемого вещества в смеси постепенно уменьшается. Окончание титрования соответствует моменту выпадения титруемого вещества в осадок и по-

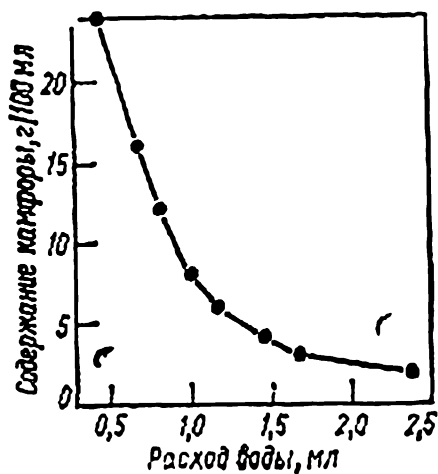
явления устойчивого помутнения. Расход титранта соответствует концентрации титруемого вещества в исходном анализируемом растворе.

Метод позволяет, например, определять содержание камфоры в этанольном растворе [66]. Если к определенному объему (1 мл) такого раствора, помещенному в пробирку, медленно, по каплям, при взбалтывании добавлять из микробюретки воду, то растворяющая способность образующейся водно-этанольной смеси по отношению к камфоре постепенно убывает и в определенный момент камфора выпадает в осадок, вызывая устойчивое помутнение раствора, что и служит признаком окончания титрования. Во время титрования пробирка находится в большом стакане с водой (для термостатирования). Понятно, что объем добавленной воды зависит от содержания камфоры в исходном этанольном растворе — чем выше это содержание, тем меньше расход воды:

Содержание камфоры, г/100 мл	24	16	12	8	6	4	3	2	<2
Расход воды, мл	0,45	0,65	0,81	1,02	1,18	1,43	1,67	2,38	—

Рис. 26, построенный по этим данным, используют как градуировочный график при определении содержания камфоры в исследуемых этанольных растворах.

Титрование водой применяют также для анализа этанольных растворов борнеола, бензола и его гомоло-



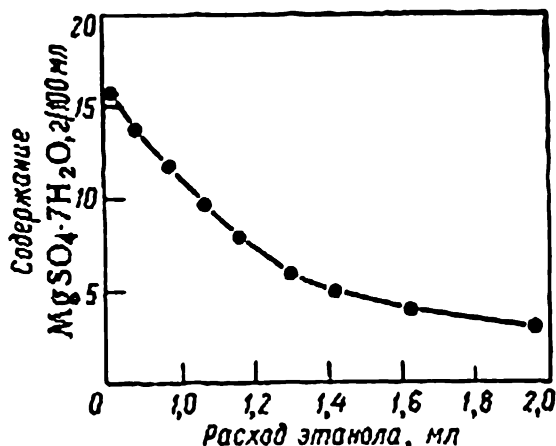


Рис 26 Зависимость расхода воды от содержания камфоры в этанольном растворе (15 °С)

Рис 27 Зависимость расхода этанола от содержания сульфата магния (14 °С).

Таблица 4. Титрование смесей бензола и этанола водой при разных температурах

Состав смеси, мл		Расход воды (в мл) при разных температурах			
бензол	этанол	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C
20	20	4,51	4,94	4,95	5,32
18	22	5,45	5,63	5,91	6,32
16	24	6,54	6,72	7,04	7,60
2	38	38,87	40,75	44,13	47,75
1	39	57,88	61,45	65,10	73,01

гов, изоамилового спирта, диэтилового эфира, нафталина, ацетоновых растворов камфоры, борнеола, нафталина [66].

Метод дает вполне удовлетворительные результаты при соблюдении постоянства концентрации этанола или ацетона, на которых приготовлены титруемые анализируемые и эталонные растворы.

Растворимость существенно изменяется даже при небольших изменениях температуры. Поэтому результаты физического титрования находятся в прямой зависимости от этого фактора. В табл. 4 в качестве примера приводятся данные о титровании водой смесей бензола с этанолом [67].

Данные табл. 4 подчеркивают необходимость термостатирования при физическом титровании.

Метод не пригоден для анализа разбавленных растворов — титруемая смесь не мутнеет даже при добавлении большого объема воды.

В некоторых случаях момент выделения второй фазы можно установить не только по изменению гомогенности титруемой жидкости, но и при помощи цветного индикатора. Например, при титровании водой смеси ароматического углеводорода (бензол, толуол, ксилолы и др.) со спиртом (метанол, этанол, изопропанол и др.) в титруемую жидкость вводят маленький кристалл иода, окрашивающий жидкость в светло-желтый цвет. В момент достижения гетерогенности значительная часть иода переходит в фазу ароматического углеводорода, окрашивая мельчайшие капли в фиолетовый цвет [67].

Водные растворы некоторых солей титруют 96%-ным этанолом [66]. Титруемая система и здесь состоит из одного компонента, нерастворимого в этаноле (например, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) и второго компонента — воды, смешивающейся с этанолом в любых соотношениях. При добавлении этанола растворяющая способность образующихся водно-этанольных смесей по отношению к $MgSO_4 \cdot$ $\cdot 7H_2O$ убывает, и наконец, эта соль выпадает в осадок, вызывая помутнение.

Титруют 1 мл анализируемого водного раствора $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ из микробюретки этанолом при взбалтывании до появления устойчивого помутнения (рис. 27). Расход 96%-ного этанола при титровании 1 мл водного раствора $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (14 °C) следующий:

Содержание $MgSO_4 \times$ $\times 7H_2O$, г/100 мл . . .	16	14	12	10			
Расход этанола, мл . . .	0,81	0,88	0,97	1,06			
Содержание $MgSO_4 \times$ $\times 7H_2O$, г/100 мг . . .	8	7	6	5	4	3	2
Расход этанола, мл . . .	1,15	1,25	1,30	1,42	1,62	1,96	—

График на рис. 30 служит градуировочным графиком при определениях содержания $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в водных растворах.

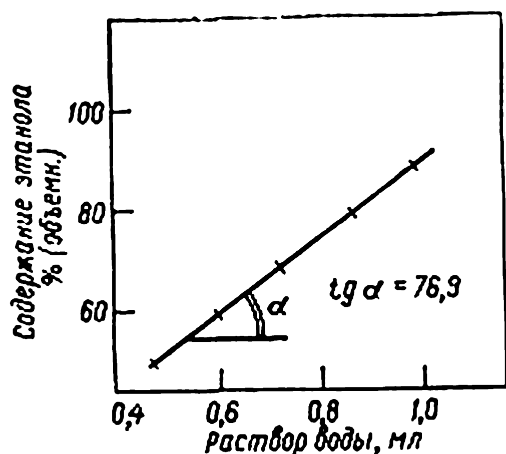
Таким же способом определяют концентрацию водных растворов Na_2CO_3, Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$ и др. солей [66].

Прямое физическое титрование водой невозможно, если анализируемый объект представляет собой смесь двух веществ, легко растворимых в воде. Например, в простейшем случае это относится к смесям воды с этанолом. Однако здесь удается решить задачу косвенным способом, путем применения индикаторов помутнения*.

Индикатор для титрования водно-этанольных смесей должен хорошо растворяться в этаноле и плохо — в воде (например камфора). В зависимости от соотношения количеств обоих компонентов в анализируемой смеси и при одинаковом содержании индикатора можно и здесь титровать водой до помутнения жидкости. Косвенное физическое титрование основано на уменьшении растворимости индикатора в образующихся смесях при возрастании в них содержания воды.

К 1 мл анализируемой водно-этанольной смеси добавляют 1 мл раствора камфоры (12 г камфоры в 100 мл

* Эти индикаторы следует отличать от индикаторов помутнения для кислотно-основного титрования



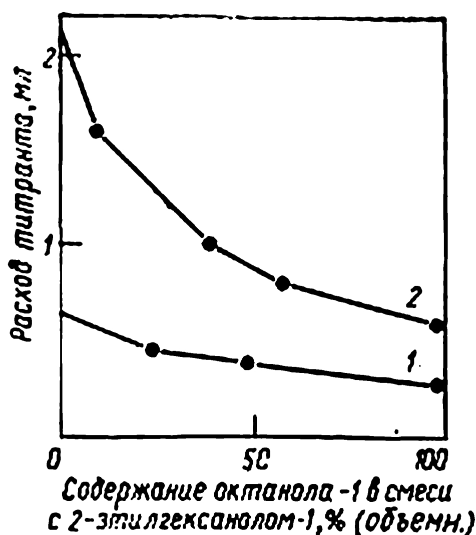


Рис. 28. Зависимость расхода воды от концентрации этанола в водно-этанольных смесях (индикатор—камфора, 15 °С).

Рис. 29. Кривые титрования стандарта анализируемой смесью октанола и этилгексанола:

1 — титрование до гомогенизации (S_1); 2 — титрование до помутнения (S_2).

абсолютного этанола) и титруют водой до устойчивого помутнения [68] (рис. 28). Расход воды при титровании 1 мл водно-этанольных смесей (индикатор — камфора, 15 °С) следующий:

Содержание этанола, % (объемн.)	100	90	80	70	60	50
Расход воды, мл	1,11	0,98	0,86	0,72	0,60	0,46

Благодаря линейной зависимости между содержанием этанола в смеси и расходом воды при титровании в присутствии индикатора содержание этанола x можно вычислить, пользуясь уравнением прямой [68]:

$$x = 50 + \mathrm{tg}\,\alpha\,(V_x - 0{,}46)$$

где $\mathrm{tg}\,\alpha = 76{,}9$; V_x — расход воды при титровании исследуемого раствора, мл.

Таким же способом титруют смеси воды с метанолом или ацетоном.

В качестве индикатора помутнения при косвенном физическом титровании особенно часто применяется фурфурол. Он характеризуется различной растворимостью в каждом из компонентов бинарной смеси органических растворителей. Например, он лучше раство-

ряется в этаноле, меньше — в изоамиловом спирте. При некотором избытке воды фурфурол начинает выпадать в осадок. Чем больше этанола в смеси, тем больше требуется воды для достижения помутнения. Это обстоятельство позволяет по расходу воды анализировать смеси указанных спиртов [69]. Четкость появления помутнения улучшается с увеличением концентрации фурфурола. Рекомендуется к титруемой смеси добавлять равный объем фурфурола.

Смешивают 1 мл смеси этанола и изоамилового спирта с 1 мл чистого фурфурола и титруют водой до помутнения Расход воды при титровании 1 мл смеси этанола и изоамилового спирта (индикатор — фурфурол, 15 °С) следующий:

Содержание изоамилового спирта, % (объемн.)	16	12	8	6	4	0
Расход воды, мл	1,57	1,64	1,70	1,74	1,77	1,88

Расход воды линейно связан с содержанием изоамилового спирта в его смесях с этанолом

Фурфурол в качестве индикатора применяют также при анализе смесей ацетона с метанолом или метилацетатом [69], метанола с метилацетатом, этанолом [69] и других смесей

Физическое титрование позволяет быстро и достаточно точно анализировать бинарные смеси органических растворителей с близкими физико-химическими свойствами.

Для анализа водных растворов фурфурола в качестве индикатора помутнения используют изобутиловый спирт Расход воды до достижения помутнения линейно возрастает при изменении содержания фурфурола от 0 до 5% (объемн) [70].

Методика значительно усложняется при анализе смесей трех веществ [71]. Например, для анализа смесей ацетона, бутанола и этанола необходимо предварительно установить содержание ацетона иодометрическим титрованием, а затем уже титровать водой. В результаты титрования вносят эмпирические поправки, зависящие от температуры и концентрации ацетона [71]

Физическое титрование можно выполнить и иначе — титровать при определенной температуре не до помутнения (расслаивания), а напротив — двухфазную жидкую систему титровать при взбалтывании исследуемой

смесью двух жидкостей до гомогенизации, до получения однородной прозрачной жидкости (S_1). При продолжении титрования наступает момент нового расслаивания — выделяется вода, наблюдается помутнение (S_2) [72].

Требуемая здесь стандартная двухфазная система состоит из 5 мл гексана и 5 мл водного 20%-ного раствора натриевых солей вторичных алкилсульфатов с примесью 6%-ного сульфата натрия. Титрантом служит анализируемая смесь двух жидких родственных веществ, в том числе смеси изомеров, гомологов и т. п.

На рис. 29 показан расход титранта в зависимости от его состава при титровании до гомогенизации (S_1) и до нового помутнения (S_2). Рисунок представляет собой градуировочные графики для определения концентрации каждого компонента в смеси.

Применяют и другие вещества сольвотропного характера, вместо гексана — циклогексан или керосин, свободный от ароматических углеводородов.

Метод применяли для количественного анализа смесей изомеров, например пентанола-2 и пентанола-3, гексанола-1 и 2-этилбутанола-1 и др. [72].

Титрование водой ацетоновых растворов полимеров (например, полиметилакрилата) и построение кривых титрования, т. е. графической зависимости интенсивности помутнения от количества добавленной воды (турбидиметрическое титрование) позволяет характеризовать дисперсность полимеров.

ТИТРОВАНИЕ В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

В методах двухфазного (экстракционного, распределительного) титрования конечную точку устанавливают по изменению окраски индикатора в одной из фаз или по изменению других свойств. Двухфазным титрованием пользуются для анализа окрашенных и мутных растворов, для анализа растворов в несмешивающихся с водой растворителях, а также для раздельного определения двух родственных веществ.

Кислотно-основное титрование

Неэкстрагируемые индикаторы. Для определения содержания кислот или оснований, находящихся в неводных растворителях, не смешивающихся с водой, по-

ступают следующим способом. Отмеренный объем раствора, например органической кислоты, помещают в сосуд с притертой пробкой, вводят небольшой объем воды и несколько капель раствора фенолфталеина. Титруют при взбалтывании 0,01—0,1 *M* раствором щелочи. Кислота распределяется между двумя фазами, в водной фазе она нейтрализуется добавляемой щелочью. Это нарушает экстракционное равновесие, вследствие чего новые порции кислоты переходят в водную фазу, и т. д. Конечную точку титрования устанавливают по появлению устойчивой розово-фиолетовой окраски водного слоя.

Таким же способом титруют и органические основания, находящиеся в не смешивающихся с водой растворителях. В этих случаях титрантом служит раствор соляной кислоты, индикатором — метиловый красный. В конечной точке водный слой меняет желтую окраску на красную [73].

Экстрагируемые индикаторы. Значительно чаще используют экстрагируемые цветные индикаторы, при определенных значениях pH переходящие из одной фазы в другую. Молекулярная форма такого индикатора находится главным образом в слое органического растворителя, индикатор почти изолирован от водной фазы. Его поведение в органической фазе легко наблюдается и в то же время индикатор связан подвижным равновесием с водной средой. Поэтому все изменения в водной среде при титровании отражаются на состоянии индикатора. Собственная окраска водной фазы или присутствие в ней взвешенных частиц (помутнение) мешают наблюдению за индикатором. Однако эти факторы не имеют значения при наблюдении за поведением индикатора в экстрагенте [74]. Не обязательно, чтобы индикатор изменял свою окраску, достаточно, чтобы он в точке стехиометричности переходил из одной фазы в другую.

Одним из таких индикаторов является иодэозин (тетраиодфлуоресцеин). К отмеренному объему анализируемого водного раствора кислоты, помещенному в склянку с притертой пробкой, добавляют розовый раствор иодэозина в диэтиловом эфире и титруют раствором щелочи при взбалтывании. В точке стехиометричности (pH=5—6) образуется иодэозинат натрия, который в

отличие от самого иодэозина растворяется в водной фазе, окрашивая ее в розовый цвет. Если количество индикатора мало, то одновременно исчезает окраска эфирного слоя. Метод позволяет анализировать разбавленные (до 10^{-3} *М*) растворы кислот и определять их концентрацию в эфире и других растворителях [73].

Следует назвать еще один экстрагируемый кислотно-основный индикатор, это гидрохлорид нитрона. К 10 мл анализируемого раствора кислоты добавляют 3—5 капель насыщенного водного раствора гидрохлорида нитрона и 3 мл хлороформа. В конце титрования образуется свободное основание, экстрагируемое хлороформом и окрашивающее его в желтый цвет. Это происходит при pH=6,6—8,1. Метод пригоден для определения кислот в растворах солей хрома, кобальта, никеля, в красных винах и др. [75].

Для приготовления гидрохлорида нитрона 2—3 г нитрона растворяют в небольшом избытке 3%-ной уксусной кислоты и разбавляют водой до 100—150 мл. Добавляют избыток 20%-ного раствора иодида калия, выпавший осадок гидроиодида нитрона отфильтровывают, промывают охлажденной водой и взбалтывают с хлоридом серебра. Нагревают, фильтруют, при охлаждении фильтрата выпадают кристаллы гидрохлорида нитрона, не содержащие примеси свободной кислоты.

Экстрагируемые индикаторы находят применение для определения pH растворов. Приближенное определение pH обычно осуществляют при помощи цветных индикаторов — в зависимости от реакции среды наблюдают ту или иную окраску индикатора, которая и позволяет оценить pH раствора. Этот простой способ не пригоден для исследования окрашенных и мутных растворов. В таких случаях пользуются цветными индикаторами, способными экстрагироваться некоторыми органическими растворителями, не смешивающимися с водой. Окраска получаемого экстракта зависит от pH водной фазы [76].

Переход кислотной или щелочной формы индикатора в экстрагент зависит от их коэффициентов распределения между двумя фазами, причем каждая форма отличается своим коэффициентом распределения. Поэтому интервал изменения окраски индикатора в водной среде обычно не совпадает с наблюдаемыми изменениями в фазе экстрагента (табл. 5).

Таблица 5 Окраска индикаторов в водных растворах и экстрактах в зависимости от pH водной фазы [76]

Индикатор	Вода		Изоамиловый спирт	
	pH	Окраска	pH водной фазы	Окраска экстракта
Тимоловый синий	<1,2	Красная	<3	Красная
	>2,8	Желтая	4	Желто-оранжевая
			>5	Желтая
Бромфеноловый синий	<3	Желтая	<5	»
	>4,6	Сине-фиолетовая	6	Зеленая
			7—9	Голубая
Крезоловый красный			>9	Бесцветная
	<7,2	Желтая	<1	Красно-оранжевая
	>8,8	Красная	2	Оранжево-розовая
			>3	Желтая

Для определения pH к 5 мл мутного или окрашенного водного раствора добавляют 1—6 капель раствора цветного индикатора и взбалтывают несколько секунд с 1—1,5 мл экстрагента. После отстаивания наблюдают окраску экстракта, которая позволяет приблизительно установить pH водного раствора (табл. 6).

Таблица 6 Окраска экстрактов в зависимости от pH водной фазы [76]

Индикатор	Экстрагент	pH водной фазы	Окраска экстракта
Метаниловый желтый, 0,1%-ный водный раствор	Изоамиловый спирт	<0	Красная
		1	Оранжевая
		2	Желтая
Крезоловый красный, 0,1%-ный раствор в 20%-ном этаноле	То же	<1	Оранжево-красная
		2	Оранжевая
		>3	Желтая
Тимоловый синий, 0,5%-ный раствор в 30%-ном этаноле	»	>3	Красная
		4	Желто-оранжевая
		>5	Желтая
Бромфеноловый синий, 0,1%-ный раствор в 20%-ном этаноле	Изобутиловый спирт	<4	Желтая
		4,6	Желто-зеленая
		5	Зеленая
		6	Синяя
Бромкрезоловый пурпуровый	То же	<6	Желтая
		7	Желто-зеленая
		8	Зеленая
		>9	Бесцветная

Экстрагируемые индикаторы можно применять, например, для определения pH в растворах сульфата никеля и хромата калия, а также при титровании кислот и оснований.

Большая группа экстрагируемых индикаторов для кислотно-основного титрования получила название амфи-индикаторы. Они представляют собой соли (ионные ассоциаты) кислотных красителей (индикаторов) и алкалоидов. Их получают смешиванием 10^{-3} *М* растворов индикаторов (ализарин S, ализариновый желтый GG, бромкрезоловый зеленый, бромкрезоловый пурпуровый, бромтимоловый синий, бромфеноловый синий, крезоловый красный, метиловый оранжевый, тимоловый синий, тропеолин 00) и 10^{-2} *М* растворов алкалоидов (атропин, кодеин, колхицин, пилокарпин, прокаин, скополамин, спартеин, хинин, эметин, эфедрин) [77].

Эти индикаторы мало растворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях, например в хлороформе.

К титруемому водному раствору кислоты или основания добавляют по несколько капель растворов индикатора и алкалоида, вводят хлороформ и титруют соответственно раствором NaOH или HCl, Образование ионного ассоциата и его переход в фазу хлороформа происходит при определенных значениях pH, обычно в пределах pH интервала перехода взятого кислотного индикатора.

Этот тип индикаторов пригоден при титровании окрашенных растворов.

Двухфазное титрование применяют для раздельного определения двух кислот или двух оснований при совместном присутствии. Если водный раствор содержит, например, две алифатические кислоты, то визуальным или потенциометрическим титрованием водным раствором щелочи находят только их суммарное содержание. Константы ионизации этих кислот — величины одного порядка; поэтому на кривой потенциометрического титрования наблюдается один скачок потенциала. В присутствии соответствующего экстрагента кислота с малым коэффициентом распределения при взбалтывании остается преимущественно в водной фазе, кислота с большим коэффициентом оказывается главным образом в фазе экстрагента. При титровании водным раствором щелочи сначала нейтрализуется кислота, характеризующаяся малым коэффициентом распределения, а затем

кислота с большим коэффициентом. На кривой двухфазного потенциометрического титрования наблюдается два скачка потенциала, что позволяет вычислить содержание каждой кислоты.

Если различия в коэффициентах распределения невелики (например, у кислот с близким числом атомов углерода в молекулах), то раздельное определение невозможно. Для лучшей дифференциации титруют в присутствии большого количества нейтральных солей (Na_2SO_4 или $NaCl$) — в результате высаливания коэффициент распределения кислоты с бо́льшим числом С-атомов в молекуле возрастает значительнее, чем у кислоты с меньшим числом С-атомов [78].

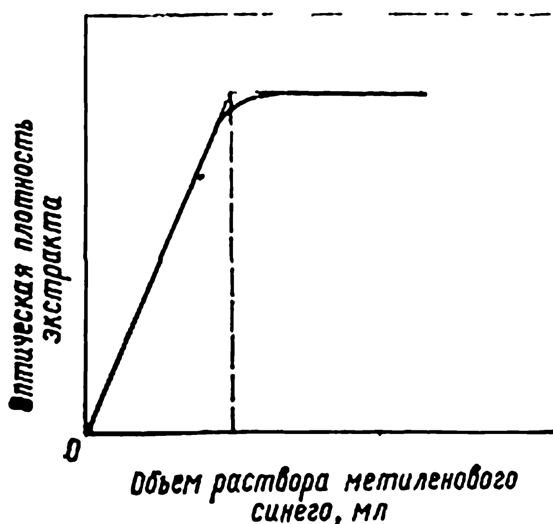
Титрование при образовании ионных ассоциатов

Катионы органических оснований и анионы кислот с относительно большими молекулярными массами часто образуют ассоциаты, мало растворимые в воде, но хорошо растворимые в экстрагентах с малой диэлектрической проницаемостью (толуол, четыреххлористый углерод, хлороформ и др.). Если хотя бы один из ионов обладает собственной интенсивной окраской, то это позволяет использовать образование ассоциата для титриметрического определения концентрации катионов или анионов [79].

Сначала остановимся на применении метиленового синего в качестве титранта. Это основный краситель, он образует ионные ассоциаты с пикриновой кислотой и некоторыми другими нитрофенолами, а также с анионными поверхностно-активными веществами. Помещают 5—10 мл анализируемого раствора пикриновой кислоты в склянку с притертой пробкой, добавляют 2—3 мл хлороформа или толуола и титруют при взбалтывании 10^{-2} *М* раствором метиленового синего*. Пока в растворе имеется пикриновая кислота, она образует с титрантом ионный ассоциат, который переходит в слой экстрагента. Когда вся пикриновая кислота оттитрована, тогда избыточная капля раствора метиленового синего окрашивает водную фазу в неисчезающий при взбалты-

* Раствор 3,2 г метиленового синего в 1 л. Перед применением раствор взбалтывают с несколькими небольшими порциями хлороформа до получения практически бесцветного экстракта.

Рис 30 Кривая двухфазного фотометрического титрования пикриновой кислоты раствором метиленового синего.



вании голубой цвет, это и служит признаком окончания титрования [73].

Теоретически 1 мл 10^{-2} *М* раствора метиленового синего соответствует 2,29 мг пикриновой кислоты, однако титр лучше установить по стандартному раствору чистой пикриновой кислоты. Возможно титрование растворами метиленового синего меньших концентраций.

Вариант метода заключается в последовательном измерении оптической плотности хлороформного экстракта при 658 нм в процессе титрования и взбалтывания. До начала титрования оптическая плотность равна нулю, при титровании эта величина постепенно возрастает. По окончании взаимодействия оптическая плотность, несмотря на введение новых порций титранта, практически не изменяется (рис. 30). [80].

Аналогичным способом титруют пикролоновую кислоту, а также 2,4- и 2,6-динитрофенолы, 2,6-динитро-*п*-крезол, 2,4-динитрорезорцин, 2,4-динитро-1-нафтол, нитрофенолсульфокислоты.

Возможны обратные определения, т. е. титрование анализируемых растворов метиленового синего раствором пикриновой кислоты в присутствии второй жидкой фазы. 10^{-2} *М* раствор содержит 2,291 г чистой пикриновой кислоты в 1 л.

Отмеренный объем исследуемого водного раствора метиленового синего помещают в склянку с притертой пробкой, добавляют толуол и титруют при взбалтывании 10^{-2} *М* раствором пикриновой кислоты до обесцвечивания водной фазы Таким же способом определяют содержание в растворе и других основных красителей (аурамин, сафранин, хризоидин и др).

Наконец, важно отметить, что титрование пикриновой кислотой пригодно и для определения бесцветных

органических оснований (алкалоидов). Титруют до появления неисчезающей при взбалтывании желтой окраски водного слоя.

Титриметрическое определение возможно и тогда, когда титрант и определяемое вещество бесцветны. В этих случаях пользуются специальными цветными индикаторами. В качестве примера рассмотрим двухфазное титрование растворами бромида цетилпиридиния. Препарат очищают двукратной перекристаллизацией из метилэтилкетона и однократной — из ацетона. Навеску около 2 г растворяют в 1 л воды, получают приблизительно $5 \cdot 10^{-3}$ *М* раствор титранта. Точную концентрацию находят следующим способом [81]. Готовят стандартный водный раствор чистого тетрадекан-2-сульфата натрия $CH_3(CH_2)_{11}CH(OSO_3Na)CH_3$ (мол. масса 316,43); $5 \cdot 10^{-3}$ *М* раствор содержит 1,582 г этой соли в 1 л. Отмеренную порцию раствора титруют устанавливаемым раствором бромида цетилпиридиния в указанных ниже условиях; 1 мл стандартного раствора соответствует 1,992 мг бромида цетилпиридиния (т. е. $5 \cdot 10^{-3}$ ммоль). Первичные стандартные растворы можно приготовить также из полигалогенбензолсульфонатов калия [82].

Растворы бромида цетилпиридиния чаще всего применяют для титрования анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ). В склянку с притертой пробкой помещают 10 мл $(1-5) \cdot 10^{-3}$ *М* водного раствора анионного ПАВ, добавляют 25 мл раствора, содержащего $3 \cdot 10^{-3}$% метиленового синего, 1,2% серной кислоты, и 5% сульфата натрия. Вводят 15 мл хлороформа и взбалтывают. При этом верхний (водный) слой становится бледно-синим, нижний слой — темно-синим. Титруют при взбалтывании раствором бромида цетилпиридиния. Это приводит к разложению ионного ассоциата ПАВ с метиленовым синим, образуется бесцветный ассоциат ПАВ с титрантом — интенсивность окраски нижнего слоя уменьшается, верхнего — усиливается. Конечной точкой титрования считают момент обесцвечивания слоя хлороформа [83]. Способ позволяет определять концентрацию анионных ПАВ, содержащих не менее 8 углеродных атомов в молекуле.

Известны варианты этого метода определения ПАВ. Индикатором может служить смесь кислотного и основного красителей, резко различающихся по окраске. Тит-

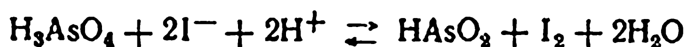
рование выполняют также в присутствии хлороформа. Сначала образуется ассоциат анионного ПАВ с основным красителем, который окрашивает хлороформ в цвет, присущий этому красителю. После того, как все ПАВ оттитровано (в том числе и то, которое находилось в экстракте), избыток цетилпиридиния взаимодействует с кислотным красителем, образуя новый ассоциат, вызывающий изменение окраски слоя хлороформа, — это момент окончания титрования [84].

Иодиметрическое титрование

Применение второй фазы в качестве индикатора в иодиметрии известно довольно давно. К титруемому водному раствору добавляют небольшой объем толуола или четыреххлористого углерода. В этих экстрагентах иод при взбалтывании растворяется, интенсивно окрашивая раствор. Это позволяет обнаруживать малые количества иода. Следует подчеркнуть, что очень малые количества иода, неспособные окрасить водный раствор хотя бы в бледно-желтый цвет, становятся хорошо заметными по красно-фиолетовой окраске экстракта.

Однако роль второй фазы не органичивается только индикацией иода. Значительно более важно влияние органического растворителя на состояние равновесия некоторых обратимых иодиметрических реакций. В этой связи представляет интерес арсенатно-иодиметрический метод [85].

Иодиметрическое определение мышьяковой кислоты основано на следующей реакции:



$$H_3AsO_4 + 2I^- + 2H^+ \rightleftarrows HAsO_2 + I_2 + 2H_2O$$

вследствие обратимости вызывает ряд трудностей и, в частности, требует применения большого избытка иода. Присутствие органического растворителя, не смешивающегося с водой и хорошо экстрагирующего выделяющийся иод, существенно смещает равновесие вправо, т. е. способствует полноте протекания прямой реакции даже при небольшом избытке иодида. Одновременно органический растворитель выполняет также функции индикатора на свободный иод [85].

В колбу помещают 10 мл анализируемого раствора, содержащего мышьяковую кислоту или арсенаты (0,01—0,1 *М*), 10 мл серной кислоты (1:1), 20 мл бензола или

хлороформа, 3 мл 2 *M* раствора KI и сильно взбалтывают. Выделившийся иод почти полностью переходит в органическую фазу, вызывая характерную окраску. Водную фазу разбавляют равным объемом воды и при сильном взбалтывании титруют 0,1—0,01 *M* раствором тиосульфата до обесцвечивания слоя органического растворителя.

Метод позволяет определять металлы, осаждаемые в виде малорастворимых арсенатов, например Mg^{2+} Ca^{2+}, Al^{3+}, Ti^{4+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} и др.

Определение магния [85]. К 10—20 мл подкисленного анализируемого раствора магния ($\approx$0,1 *M*) приливают 10 мл 10%-ного раствора хлорида аммония, 20 мл 0,5 *M* раствора арсената натрия и воду до 100 мл. При сильном перемешивании вводят по каплям 2,5%-ный раствор аммиака — выпадает кристаллический осадок $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$. Добавляют около 30 мл раствора аммиака, через 30 мин фильтруют и промывают осадок несколько раз 2,5%-ным раствором аммиака. Осадок вместе с фильтром помещают в колбу, растворяют в 30 мл серной кислоты (1:2,5), добавляют 25 мл бензола (или толуола), 3 мл 2 *M* раствора KI, 25 мл воды и при взбалтывании титруют выделившийся иод 0,1 *M* раствором тиосульфата.

1 мл раствора тиосульфата соответствует 1,2 мг магния.

В таких же условиях осаждают и титруют кальций. Если в растворе одновременно присутствуют и магний и кальций, то сначала осаждают кальций в виде оксалата, затем, не отделяя оксалат, осаждают магний в виде арсената. После фильтрования и промывания осадки растворяют в серной кислоте — освободившуюся щавелевую кислоту титруют перманганатом (определение кальция) и затем титруют мышьяковую кислоту, как указано выше (определение магния).

Аналогичное действие экстрагента на смещение равновесия отмечено и для других обратимых реакций, идущих с выделением иода [86].

Перманганатометрическое титрование

Визуальное определение точки стехиометричности при титровании перманганатом невозможно в растворах, интенсивно окрашенных большим количеством солей ко-

бальта или никеля. В таких случаях рекомендуется титрование в двухфазных системах. В качестве реагента, образующего интенсивно окрашенный экстрагируемый ассоциат с избытком перманганата, применяют хлорид трифенилметиларсония $[(C_6H_5)_3CH_3As]^+Cl^-$.

В склянку с притертой пробкой помещают 50—100 мл сернокислого раствора оксалата, формиата, арсенита или другого восстановителя, вводят 1—2 мл 5%-ного водного раствора хлорида трифенилметиларсония и 5 мл 1,2-дихлорэтана. Титруют при взбалтывании 0,02 *М* раствором $KMnO_4$ до появления устойчивой пурпурно-красной окраски в слое 1,2-дихлорэтана. Проведя контрольный опыт, убеждаются, что применяемый экстрагент не содержит примеси восстановителей [87].

Титрование с применением дитизона

Дитизон — реагент, очень широко применяемый в анализе. Хорошо известно его применение для экстракционно-фотометрического определения малых концентраций тяжелых и цветных металлов [88]. Значительно меньше обращается внимание на универсальность этого реагента при его использовании для титриметрического анализа: он выполняет функции и индикатора, и титранта. Почти во всех случаях применение дитизона связано с введением второй жидкой фазы. Сначала остановимся на применении дитизона в качестве индикатора в разных титриметрических методах.

Кислотно-основное титрование с участием дитизона основано на том, что образование и экстракция дитизоната данного металла зависят от pH водной фазы.

К 5–25 мл раствора сильной кислоты добавляют 1—5 капель 0,1%-ного раствора ацетата свинца, вводят 1—5 мл раствора дитизона в хлороформе (50 мг/л) и титруют 0,1—0,01-*М* раствором NaOH при взбалтывании до перехода зеленой окраски слоя хлороформа (дитизон) в красную (дитизонат). Переход окраски происходит при $pH \approx 4$. Вместо соли свинца можно применять растворы нитрата кадмия и др. [89].

Родственный реагент — раствор *о*-дитолилтиокарбазона в четыреххлористом углероде рекомендуется при титровании уксусной кислоты щелочью в окрашенных растворах. В титруемый водный раствор вводят соль свинца. Переход окраски слоя органического раствори-

теля от зеленой в красную наблюдается при pH≈9.

Осадительное определение серебра. Смешивают 10 мл приблизительно 10^{-2}—10^{-3} *M* раствора соли серебра с 1—2 мл концентрированной H_2SO_4, охлаждают до комнатной температуры и вводят 1—2 мл 10^{-4} *M* раствора дитизона в четыреххлористом углероде. При взбалтывании образуется дитизонат серебра, окрашивающий слой экстрагента в желтый цвет. Титруют $2 \cdot 10^{-2}$ *M* раствором иодида калия при взбалтывании. Ионы иода связывают серебро, образуя осадок AgI. В конце процесса титруют медленно, до перехода желтой окраски в зеленую [74].

1 мл $2 \cdot 10^{-2}$ *M* раствора KI соответствует 2,16 мг Ag^+.

Соли серебра можно титровать также раствором NH_4SCN или NaBr. При обратном порядке титрования определяют концентрацию ионов галогена или роданида.

Определение ртути. Растворы соли Hg^{2+}, подкисленные серной кислотой, титруют при взбалтывании $2 \cdot 10^{-2}$—$2 \cdot 10^{-3}$ *M* раствором KI в присутствии раствора дитизона в толуоле:



$$Hg^{2+} + 2I^- \longrightarrow HgI_2$$

Окончание титрования устанавливают по переходу оранжевой окраски слоя толуола в красно-фиолетовую [74].

1 мл $2 \cdot 10^{-2}$ *M* раствора KI соответствует 2,0 мг ртути.

Комплексометрические определения. Для двухфазного комплексометрического определения Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pd, In^{3+} и др. в качестве индикатора используют дитизон [90] и его аналог — 1,5-ди-2-нафтилтиокарбазон [91].

Смешивают 10 мл 10^{-2} *M* раствора ЭДТА с таким же объемом ацетатного буферного раствора с pH≈4, добавляют 1—2 капли раствора одного из указанных индикаторов (5 мг/100 мл хлороформа) и титруют анализируемым раствором соли цинка при взбалтывании до перехода зеленой окраски индикатора в слое хлороформа в фиолетовую [91].

Индий и кадмий титруют при pH≈5, свинец — при pH≈7.

Титр раствора дитизона устанавливают по стандартным растворам солей свинца, индия, цинка.

Дитизон используют как титрант и одновременно как индикатор при двухфазном титровании солей некоторых металлов [88]. Отмеренный объем исследуемого водного раствора, содержащего определяемый катион, помещают в делительную воронку, доводят pH до значения, необходимого для образования и экстракции дитизоната данного металла. Из бюретки вводят небольшими порциями зеленый стандартный приблизительно 10^{-3} *М* раствор дитизона в четыреххлористом углероде и взбалтывают 20—30 с. Этого времени достаточно, чтобы установилось равновесие между двумя фазами. Образующийся дитизонат окрашивает органическую фазу в красный, красно-фиолетовый, иногда в желтый цвет. Главную массу экстракта удаляют из делительной воронки (не затрагивая водной части), вводят новую порцию титранта, снова взбалтывают и снова удаляют экстракт. Пока в водном растворе имеется соль данного металла, экстракт приобретает цвет соответствующего дитизоната. Окончанием титрования признается момент, когда окраска экстракта окажется либо зеленой, либо смешанной, т. е. обусловленной одновременным присутствием и дитизоната, и избытка дитизона.

Первое титрование считают ориентировочным. При повторном титровании пробу взбалтывают сначала с главной массой титранта, которую затем удаляют, и заканчивают добавлением малых объемов титранта.

Титр раствора дитизона в органическом растворителе устанавливают ежедневно аналогичным способом по стандартному раствору соли соответствующего металла. Метод позволяет с удовлетворительной точностью определять микрограммовые количества серебра, платины, золота, меди, висмута и др. [88].

Для более полной характеристики дитизона как индикатора отметим его применение для определения растворимости жидких углеводородов в воде [92] (т. е. определение концентрации насыщенного раствора). Отмеренный объем воды (200—500 мл) помещают в цилиндр с притертой пробкой, вводят 20—30 мг дитизона и сильно взбалтывают. Из микробюретки с ценой деления 10^{-3} мл медленно титруют небольшими порциями жидкого углеводорода (пентан, гексан, бензол, толуол и др.), растворимость которого требуется установить. После добавления каждой порции сильно взбалтывают 1—2 мин.

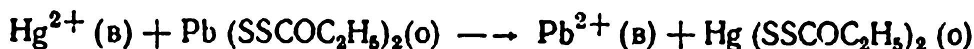
Пока углеводород растворяется, никаких изменений в жидкости не наблюдается. По достижении насыщения при наличии даже весьма незначительного количества нерастворенного углеводорода последний смачивает поверхность крупинок дитизона. Это приводит к флотации дитизона, что легко наблюдается по появлению темно-зеленой пленки на внутренней поверхности цилиндра выше уровня жидкости. При повторном взбалтывании пленка не исчезает.

Для учета избыточного количества исследуемого углеводорода, расходуемого только на смачивание дитизона, отбирают в цилиндр такой же отмеренный объем насыщенного водного раствора этого вещества, добавляют дитизон и титруют при взбалтывании небольшими порциями углеводорода до появления пленки флотированного дитизона. Затраченный очень малый объем вычитают из объема, пошедшего в опыте с чистой водой. Зная плотность углеводорода, объем взятой воды, нетрудно вычислить растворимость углеводорода в воде при данной температуре. Применение дитизона для индикации момента насыщения позволяет быстро и с достаточной точностью определять растворимость жидких углеводородов в воде и солевых растворах. Вместо дитизона можно применять судан, сажу и др.

Экстракционно-ионообменное титрование

Этот метод представляет собой один из вариантов двухфазного титрования. Он заключается в обмене ионов между электролитами, находящимися в двух соприкасающихся жидких фазах. Продукты таких реакций растворимы в экстрагенте, некоторые из них имеют собственную окраску, что служит основанием для индикации окончания процесса.

Определение ртути [93]. Раствор, содержащий 0,2—4 мг Hg^{2+}, смешивают с 20—40 мл ацетатного буферного раствора (pH=3—5), добавляют в качестве индикатора 1 мл 10^{-3} *M* раствора $CuSO_4$ и титруют при взбалтывании 10^{-3} *M* раствором этилксантогената свинца $Pb(SSCOC_2H_5)_2$ в хлороформе. Сначала протекает реакция с ионами ртути:



$$Hg^{2+}\,(в) + Pb\,(SSCOC_2H_5)_2(о) \longrightarrow Pb^{2+}\,(в) + Hg\,(SSCOC_2H_5)_2\,(о)$$

и в экстракт переходит бесцветный этилксантогенат

ртути. По окончании этой реакции образуется этилксантогенат меди, окрашивающий экстракт в желтый цвет. Появление окраски в слое хлороформа свидетельствует об окончании титрования.

Определение серебра и меди [94]. Анализируемый раствор (20—40 мл), содержащий 0,2—8 мг Ag^{+} и 0,1—2,2 мг Cu^{2+}, помещают в делительную воронку, вводят ацетатный буферный раствор (pH=3—5) и титруют 10^{-3} *М* раствором этилксантогената свинца в хлороформе. Титрант добавляют порциями по 1 мл, взбалтывают и слой хлороформа удаляют, снова добавляют свежую порцию титранта и т. д. Пока титруется серебро, слой хлороформа остается бесцветным, начало титрования меди замечают по появлению желтой окраски органического слоя. Продолжают вводить раствор этилксантогената свинца до тех пор, пока очередная порция не перестанет окрашиваться в желтый цвет, что свидетельствует об окончании реакции с солью меди.

Раствор этилксантогената свинца получают смешиванием равных объемов 10^{-2} *М* раствора нитрата свинца и $2 \cdot 10^{-2}$ *М* раствора этилксантогената калия. Жидкость взбалтывают с двойным объемом хлороформа. Титр полученного раствора в хлороформе по Hg^{2+}, Ag^{+}, Cu^{2+} устанавливают по соответствующим стандартным растворам в указанных выше условиях.

В аналогичном методе определения серебра и ртути ксантогенат заменен раствором диэтилдитиокарбамината свинца $[C_2H_5)_2NCSS]_2Pb$ в хлороформе [94].

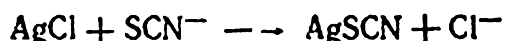
ТИТРОВАНИЕ В ТРЕХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

(флотационное титрование)

В этом методе применяют реакции осаждения из водных растворов. Осадок, находящийся во взвешенном состоянии, либо мешает правильному течению процесса, либо не дает возможности установить момент окончания титрования. Удаление осадка путем фильтрования или центрифугирования — длительные операции, усложняющие методику. Введение органических растворителей, не смешивающихся с водой (третья фаза), и взбалтывание приводят к флотации осадка, который собирается на границе двух жидких фаз, сами жидкости становятся прозрачными.

Такие внешне одинаковые процессы находят разнообразное использование в титриметрическом анализе.

При определении хлоридов по методу Фольгарда к анализируемому кислому раствору добавляют отмеренный избыток титрованного раствора $AgNO_3$ и затем избыток титруют раствором роданида аммония в присутствии индикатора— железо-аммонийных квасцов. Предполагается, что роданид взаимодействует только с ионами серебра. Однако в анализируемом растворе находится суспензия хлорида серебра, также вступающего в реакцию с роданидом:



$$AgCl + SCN^- \rightarrow AgSCN + Cl^-$$

Этот процесс приводит к перерасходу раствора роданида и вызывает ошибки анализа (заниженные результаты определения хлоридов).

Для значительного уменьшения влияния нежелательного побочного процесса рекомендуют вводить третью фазу и титровать при взбалтывании.

Сначала для этой цели применяли нитробензол, однако этот растворитель имеет неприятный запах, его пары небезвредны Столь же хороших результатов достигают при использовании высших спиртов, особенно октилового, а также циклогексанола [95]. При взбалтывании титруемой жидкости с высшим спиртом образуется суспензия хлорида серебра в органической фазе, водный слой оказывается только немного мутным. Контакт осадка с водным раствором теперь незначителен, и обменная реакция между $AgCl$ и SCN^- практически устраняется.

Окончание реакции осаждения можно установить по прекращению образования осадка. Однако этому мешает сам осадок, выпавший в начале процесса и находящийся в растворе во взвешенном состоянии. Удаление осадка путем флотации позволяет решить эту задачу [96]. Такой способ титрования предложен для определения никеля.

Помещают в делительную воронку 10 мл анализируемого 0,03—0,2 *М* раствора, слабо подщелачивают аммиаком (pH=8), добавляют 2—5 мл четыреххлористого углерода и титруют при взбалтывании 0,06 *М* этанольным раствором диметилглиоксима. Образующийся при этом красный осадок диметилглиоксимата никеля флотируется и собирается в слое четыреххлористого угле-

рода, а водная фаза становится прозрачной. Когда в тетрахлорметане накопится много флотированного осадка, слой этого растворителя удаляют через кран делительной воронки. Далее вводят свежую порцию тетрахлорметана, продолжают титрование и т. д. Образование осадка, появление красной пленки флотированного осадка на границе раздела жидких фаз свидетельствует о еще незаконченном процессе. К концу титруют медленно до прекращения флотации.

Титр раствора диметилглиоксима по никелю устанавливают в таких же условиях титрованием стандартного раствора хлорида или сульфата никеля, титр сохраняется в течение нескольких месяцев. Метод применяли для определения никеля в сталях [96].

Аналогичная методика применена для определения палладия в слабокислых средах.

На таком же принципе основано трехфазное титрование серебра [97]. 5 мл исследуемого раствора соли серебра, подкисленные азотной кислотой до pH=2—5, титруют при взбалтывании раствором 4-диметиламинобензилиденроданина в четыреххлористом углероде. На границе жидких фаз выделяется красно-фиолетовый осадок соединения серебра. Окончание титрования фиксируется по появлению желтой или оранжевой окраски титранта в слое четыреххлористого углерода, не исчезающей при взбалтывании в течение 2—3 мин [97]. Способ позволяет определять 2—20 мкг Ag^+ в 5 мл раствора.

Титрованный раствор готовят следующим способом. Щепотку 4-диметиламинобензилиденроданина нагревают при 50 °С с 100 мл четыреххлористого углерода 15—20 мин при взбалтывании. На другой день фильтруют, к фильтрату добавляют 100 мл четыреххлористого углерода. Титр раствора устанавливают по стандартному раствору $AgNO_3$ в идентичных условиях. Раствор, помещенный под слой 0,1%-ной серной кислоты в склянку из темного стекла, сохраняет свой титр 3—4 недели.

Определение методом трехфазного титрования облегчается, если пользоваться раствором окрашенного титранта. Например, соли цинка титруют в кислой среде раствором красителя хромпиразола в присутствии роданида [98] В процессе титрования выпадает синий осадок $RH_2[Zn(SCN)_4]$, где R — молекула титранта. Избыток последнего окрашивает раствор в красный цвет. Чтобы осадок не мешал наблюдению окраски раствора,

титруют при взбалтывании в присутствии бензина — это приводит к коагуляции осадка и осветлению раствора.

Подкисляют 20—50 мл раствора, содержащего 1—30 мг Zn^{II}, до получения раствора 0,5—1 *М* по HCl, смешивают с концентрированным раствором роданида аммония с таким расчетом, чтобы концентрация этого реагента составила около 7—8%. Добавляют 3 мл чистого бензина и титруют 0,005—0,01 *М* раствором хромпиразола. Осадок флотируется, водный слой бесцветен, избыточная капля титранта вызывает появление красной окраски водного раствора

Титр раствора красителя устанавливают по раствору с известным содержанием цинка в идентичных условиях.

Не мешают определению соли Ca, Sr, Ba, Al, Mn; мешают элементы, которые подобно цинку осаждаются применяемым реагентом (Co, Cu, Cd, Fe, Sn, Bi) [98].

Хромпиразол рекомендуется также в качестве титранта для определения кремния [99]. Анализируемый раствор, содержащий 10—80 мкг кремния, подкисляют соляной или серной кислотой, добавляют 2 мл 5%-ного раствора молибдата аммония, нагревают 3 мин на кипящей водяной бане, вводят соляную или серную кислоту с таким расчетом, чтобы концентрация кислоты стала 0,6—1 н. при общем объеме жидкости 25 мл. Вводят 2 мл четыреххлористого углерода и образовавшуюся кремнемолибденовую кислоту титруют при взбалтывании 10^{-3} *М* раствором хромпиразола в 1 *М* соляной кислоте. Титрант имеет красную окраску, продукт реакции — осадок $R_2H_2[(SiMo_3O_{10})_4]$ — сине-фиолетовую. Осадок флотируется и собирается в слое CCl_4, титруют до появления отчетливой розовой окраски жидкости.

Титр раствора хромпиразола устанавливают в таких же условиях по стандартному раствору силиката натрия.

Аналогичный метод предложен для определения фосфора [99].

Ниже приведены некоторые методики трехфазного титрования с применением других соединений пиразолона.

Определение вольфрама(VI). Смешивают 25—30 мл анализируемого раствора 0,7—0,8 *М* по соляной кислоте, содержащие 0,08—0,40 мг вольфрама(VI), с 5 мл 10%-ного раствора роданида аммония и вводят 2 мл бензина. Жидкость титруют при взбалтывании 10^{-3} *М* раствором хромпиразола I в 1 *М* соляной кислоте. Образующийся

красный осадок $R_2[WO(SCN)_6]$ флотируется, титруемая жидкость становится прозрачной и бесцветной. Окончание титрования замечают по появлению в водной фазе розовой окраски от избыточной капли титранта [99].

Определение висмута. К 30—40 мл сернокислого (1—3 н.) раствора, содержащему 8—50 мг висмута, добавляют 2 мл 30%-ного раствора иодида калия, 0,1 г аскорбиновой кислоты (для восстановления возможно выделяющегося иода). После введения 3 мл бензина титруют при взбалтывании 0,02 *М* раствором диантипирилметана (D) в 0,5 *М* соляной кислоте В результате взаимодействия Bi^{3+} с избытком I^- образуется $H[BiI_4]$, окрашивающий раствор в оранжевый цвет. Осаждается оранжевое соединение $DH[BiI_4]$, которое под влиянием бензина флотируется — водный раствор становится почти прозрачным. Титруют до обесцвечивания водного раствора. Титр раствора диантипирилметана устанавливают в таких же условиях по стандартному раствору соли висмута [100].

ГЛАВА II

ТИТРАНТЫ

В последнее время предложено много новых титрантов, дающих возможность успешно решать некоторые задачи количественного анализа. Эти реагенты нередко характеризуются высокой избирательностью, чем выгодно отличаются от классических титрантов. Например, метиловый оранжевый реагирует с хлором, но не с хлорамином, т. е. появляется возможность определять хлор в присутствии хлорамина, что не удается при помощи классического иодометрического метода, который позволяет определять только сумму обоих окислителей.

Растворы многих новых титрантов достаточно стабильны. Особенными преимуществами характеризуется применение в качестве титрантов веществ, имеющих собственную интенсивную окраску, в том числе красителей. Вследствие высокого молярного коэффициента поглощения света растворы таких веществ интенсивно окрашены даже при очень малых концентрациях, что позволяет

* R — катион хромпиразолия I.

титровать соответствующие малые количества определяемых веществ. Например, возможно титрование 10^{-4} *М* растворами метилового оранжевого, оксинового синего, индофенолов.

Применение окрашенных титрантов устраняет необходимость в специальных индикаторах. Роль последних выполняет небольшой избыток самого титранта. Описаны титриметрические определения с участием окрашенных реагентов, главным образом, при окислительно-восстановительном титровании. Значительна роль окрашенных титрантов при реакциях, связанных с образованием ионных ассоциатов (см. гл. I, разд. «Титрование в двухфазных системах»).

Обращает на себя внимание многоплановость в использовании отдельных титрантов. Например, метиловый оранжевый реагирует и с окислителями [определение хлора, церия(IV)], и с восстановителями (определение Sn^{2+}, Ti^{3+}); этот же титрант используют и как компонент в процессах образования ионных ассоциатов.

Применение некоторых титрантов было описано в гл. I.

Новых титрантов довольно много. Они принадлежат преимущественно к различным группам органических соединений. В этом разделе титранты классифицированы и по типу реакций, в которых они участвуют, и по их химической природе.

КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

В качестве титрантов для кислотно-основного метода предложены различные вещества. Приведенные ниже соединения (табл. 7) могут быть получены в практически чистом состоянии, поэтому их рекомендуют главным образом как первичные стандарты для кислотно-основного титрования.

СОЛЕ- И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ ТИТРАНТЫ

Фторид натрия

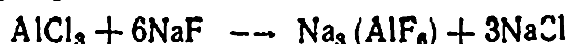
Группа титриметрических определений, объединенная применением титрованного раствора фторида натрия, получила название фториметрия [110]. Ионы фторида со многими катионами образуют малорастворимые или

Таблица 7 Первичные стандарты для кислотно-основного титрования

Титрант	Индикатор	Литература
Перхлорат антипирина	Метиловый оранжевый	*101*
2-Хлорбензойная кислота	Фенолфталеин	*103*
2, 4, 6-Тринитробензойная кислота	Бромтимоловый синий	*104*
Сульфаминовая кислота	Метиловый оранжевый	*105*
2-Аминопиридин	То же	*106*
Имидазол	Бромкрезоловый пурпурный	*107*
Морфолин-N-дитиокарбаминат морфолина	Бромкрезоловый зеленый + метиловый красный	*108*
Трис (гидроксиметил)-аминометан	Этиловый оранжевый	*109*

комплексные соединения, часто такие реакции сопровождаются изменением pH раствора. Применяют чистый NaF, не содержащий примеси $Na_2[SiF_6]$ [110].

Определение алюминия. Хлорид алюминия образует с NaF гексафторалюминат:



$$AlCl_3 + 6NaF \longrightarrow Na_3(AlF_6) + 3NaCl$$

Раствор $AlCl_3$ вследствие гидролиза имеет кислотную реакцию, раствор гексафторалюмината нейтрален.

К раствору хлорида алюминия ($\approx 0,1$ *М*) для нейтрализации примеси свободной кислоты добавляют фенолфталеин и по каплям вводят раствор NaOH до появления розовой окраски. Добавляют метиловый красный и отмеренный избыток титрованного раствора NaF; жидкость насыщают хлоридом натрия для уменьшения растворимости $Na_3[AlF_6]$. Избыток NaF титруют стандартным раствором $AlCl_3$ до появления красной окраски. Параллельно в тех же условиях титруют контрольную пробу, т. е. вместо анализируемого раствора соли алюминия берут такой же объем воды и соответственно все реагенты и титруют введенный фторид натрия стандартным раствором $AlCl_3$. По разности двух титрований находят содержание алюминия в анализируемом растворе [110].

По такой же схеме определяют Fe^{3+}, Ca^{2+}, Pb^{II}.

Гораздо удобнее, проще и точнее прямое титрование алюминия раствором фторида натрия [110]. Аликвотную

часть нейтрализованного (см. выше) исследуемого раствора помещают в платиновую чашку, добавляют избыток полунасыщенного раствора NaF и насыщают хлоридом натрия. Раствор титруют едкой щелочью в присутствии фенолового красного. Ко второй такой же аликвотной части анализируемого раствора приливают столько раствора NaOH, сколько было израсходовано на титрование первой пробы, и насыщают хлоридом натрия. Добавляют 10%-ный раствор роданида аммония, изобутиловый спирт, каплю 1%-ного раствора $FeCl_3$ и взбалтывают. Слой изобутилового спирта окрашивается в красный цвет. Титруют при взбалтывании 0,5 *М* раствором NaF. Сначала протекает реакция с алюминием, когда образование $Na_3[AlF_6]$ закончится, реагирует Fe^{3+} с образованием $Na_3[FeF_6]$. Это приводит к разрушению и обесцвечиванию роданида железа. Обесцвечивание слоя изобутилового спирта служит признаком окончания титрования.

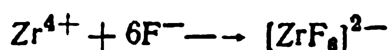
Одновременно титруют контрольный раствор, содержащий все реагенты. Полученные результаты вычитают из объема раствора NaF, израсходованного на титрование анализируемой пробы.

1 мл 0,5 *М* раствора NaF соответствует 2,25 мг алюминия.

Определению не мешают соли Mn, Zn, Co, Ni, Cu.

Другой вариант прямого определения алюминия, предназначенный для анализа кислых электролитов гальванических ванн, заключается в следующем [111]. Разбавляют 2 мл электролита водой до 200 мл в мерной колбе. Отбирают 10 мл раствора, добавляют 20 мл цитратного буферного раствора с pH = 1,7 и вводят 1 мл 0,1%-ного раствора аскорбиновой кислоты и 3 капли 0,1%-ного водного раствора ксиленолового оранжевого. Кипятят 1—2 мин и горячий раствор титруют 10^{-2} *М* раствором NaF до перехода малиновой окраски в желтую. Титр раствора NaF устанавливают по навеске свежеперекристаллизованных алюмокалиевых квасцов в тех же условиях [112].

Определение циркония и тория. Прямое титрование циркония (или тория) основано на реакции



$$Zr^{4+} + 6F^- \longrightarrow [ZrF_6]^{2-}$$

Индикатором на ионы Zr^{IV} служит ализарин S, образуется фиолетовый лак. В присутствии небольшого избыт-

ка NaF лак разрушается, появляется желтая окраска самого индикатора. Титруют в солянокислом растворе, результаты зависят от концентрации кислоты. Стандартизацию раствора NaF проводят по раствору с известным содержанием циркония [113].

Аналогичным способом титруют торий при pH=3,1. Индикатором служит СПАДНС, переход окраски — от сине-фиолетовой до красной.

Фторид натрия применяют для потенциометрического определения Al^{3+}, La^{3+} и Th^{4+} в водно-спиртовых средах [114].

Иодид калия

Известно, что крахмал представляет собой чувствительный индикатор на свободный иод. Однако не всегда помнят, что синяя окраска появляется при дополнительном и обязательном условии — наличии хотя бы небольшого количества ионов иода, т. е. крахмал реагирует не с I_2, а с I_3^-. Это обстоятельство позволяет использовать практически бесцветную (или бледно-желтую) систему крахмал—иод в качестве индикатора на растворимые иодиды. Ионы Hg^{2+}, Ag^+, Tl^+, связывающие ионы иода, вызывают обесцвечивание синего продукта.

Определение солей ртути и серебра. К 3 мл 0,01 *M* раствора иодида калия добавляют по 1—2 капли 1%-ного раствора крахмала и 0,5%-ного этанольного раствора иода и титруют анализируемым раствором соли Ag^+ или Hg^{2+} до исчезновения синей окраски. Вполне удовлетворительные результаты получают при концентрациях не ниже 10^{-3}—$5 \cdot 10^{-4}$ *M* [115].

3 мл 0,01 *M* раствора KI соответствуют 3,24 мг Ag^+ или 3 мг Hg^{2+}.

Таким же способом определяют концентрацию таллия(I).

Определение солей таллия (III). Подкисленный раствор соли титруют стандартным раствором иодида калия в присутствии крахмала:



$$Tl^{3+} + 2I^- \longrightarrow Tl^+ + I_2$$

Выделяющийся иод не вызывает синей окраски крахмала, так как в растворе отсутствуют ионы иода. Последние появляются при добавлении избыточной капли раствора иодида калия. К 10 мл слабоподкисленного раствора сульфата или нитрата таллия (0,2—2 мг Tl^{3+})

прибавляют 1 мл 0,2%-ного раствора крахмала и титруют 10^{-3} *М* раствором KI до появления синей окраски [116].

1 мл 10^{-3} *М* раствора KI соответствует 0,102 мг Tl^{3+}.

Соли ртути, серебра и кадмия мешают определению.

Определение иодидов. К 10—20 мл раствора иодида добавляют крахмал и 3—5 мл 0,5%-ного этанольного раствора иода. Синий раствор титруют 10^{-2} *М* раствором $HgCl_2$ (2,714 г/л) до обесцвечивания. Метод позволяет определять 0,1 мг I^- и более в 20 мл раствора с удовлетворительной точностью. Такие же результаты получают титрованием иодидов 10^{-2}—10^{-3} *М* раствором нитрата серебра (переход синей окраски в желтую).

1 мл 10^{-2} *М* раствора $HgCl_2$ соответствует 2,54 мг I^-.

Непосредственное осадительное титрование Ag^+, Hg^{2+} или Pd^{2+} раствором KI с амперометрическим или потенциометрическим определением конечной точки описано в работе [117].

Определение кадмия. К анализируемому раствору добавляют 2 мл цитратного буферного раствора (pH=6—6,9) и разбавляют водой до 40—50 мл. Введением HNO_3 или NaOH доводят pH до 6,5. Прибавляют 0,2 мл насыщенного раствора 1,10-фенантролина в 40%-ном этаноле и около 25 мл воды и титруют 0,2 *М* раствором KI. Точку стехиометричности находят кондуктометрическим методом [118].

Способ основан на образовании малорастворимого [Cd(фенантролин)$_2$]I_2. Аналогичный метод предложен для определения палладия: титрование раствором KI в присутствии пиридина при pH=3—6 образуется малорастворимый [Pd(пиридин)$_2$]I_2 [119].

Соли бария

В качестве титрантов применяют растворимые в воде соли бария: $Ba(NO_3)_2$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и $Ba(ClO_4)_2 \times$ $\times 3H_2O$.

Титрование растворами солей бария служит главным образом для прямого определения сульфатов. Известно несколько вариантов титрования сульфатов с применением разных индикаторов, отличающихся быстротой выполнения и вполне удовлетворительной точностью Эти же процессы с применением тех же индикаторов используют и для решения обратной задачи — определения

концентрации солей бария титрованием раствором серной кислоты. К исследуемому раствору (pH=3—5) до титрования добавляют 50—80% ацетона или этанола.

Определение сульфатов в водах. Исследуемую воду предварительно пропускают через катионит в H^+-форме. Отбирают 10—25 мл элюата, доводят pH до 5,6, добавляют 2 капли 0,3%-ного водного раствора карбоксиарсеназо и равный объем ацетона или этанола. Титруют 10^{-2} *M* раствором нитрата бария до изменения окраски (см. табл. 2) [120, 121].

Титр раствора нитрата бария устанавливают в тех же условиях по стандартному раствору сульфата натрия или серной кислоты. Теоретически 1 мл 10^{-2} *M* раствора соли бария соответствует 0,96 мг SO_4^{2-} или 0,32 мг S. Возможна потенциометрическая индикация момента окончания реакции [122, 123].

Определение примеси сульфата в хлориде натрия. Если анализируемая соль содержит 0,2% и более примеси сульфата, то определение ведут следующим способом. Навеску (50 мг) растворяют в 10 мл воды, добавляют 5 капель 0,2%-ного водного раствора ортанилового К, 1 каплю 0,1 *M* раствора HCl и 20 мл ацетона. Титруют из микробюретки 10^{-2} *M* раствором хлорида бария до перехода окраски [121, 124, 125]. При меньшем содержании сульфата (0,2—0,02%) отбирают большую навеску, удаляют натрий пропусканием раствора через колонку с катионитом КУ-2, выпаривают подщелоченный элюат и промывные воды, растворяют остаток в малом объеме воды.

Варианты метода предложены для определения сульфатов в минеральных и сточных водах, в хромсодержащих электролитах и других объектах [124, 126—128].

Раствором хлорида бария титруют также селенаты, в качестве индикаторов рекомендуются нитхромазо или хлорфосфоназо III. При одновременном присутствии селенатов и сульфатов определение устанавливает их суммарное содержание. Отдельную порцию анализируемого раствора кипятят с соляной кислотой. Это приводит к восстановлению селената до нетитруемого селенита, после чего титруют сульфат и по разности находят содержание селенита [129].

Краткие данные об индикаторах на избыток ионов бария приведены в табл 8.

Таблица 8 Индикаторы для титрования сульфатов раствором соли бария

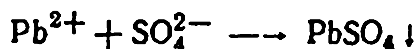
Индикатор	Окраска		Литература
	избыток SO_4^{2-}	избыток Ba^{2+}	
Карбоксиарсеназо	Малиновая	Синяя	*120, 125, 130, 131*
Арсеназо III	Розовая	Синяя	*125, 131*
Нитхромазо	Фиолетовая	Голубая	*120, 130, 132*
Ортаниловый К	Красно-фиолетовая	Серо-синяя	*121, 124, 125*
Хлорфосфоназо III	Красная	Синяя	*127, 128*
Диметилсульфоназо III	»	»	*127, 128*
	Розовая	Сине-фиолетовая	*131*
	»	Фиолетовая	*131*
	»	Зеленая	*131*
Торон	»	»	*133*

В большинстве случаев индикаторы представляют собой 2,7-бисазозамещенные хромотроповой кислоты.

Нитрат свинца

Растворы известной концентрации готовят из навески перекристаллизованного и высушенного препарата нитрата свинца. Для повышения стабильности раствор подкисляют азотной кислотой.

Титрование растворами солей свинца — плюмбометрия — протекает обычно с образованием малорастворимых осадков. Индикация окончания реакции может происходить по двум механизмам. Во-первых, в реакции осаждения, например:



$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4\downarrow$$

введенный индикатор взаимодействует с избыточной каплей титранта с образованием соли свинца, окрашенной иначе, чем сам индикатор.

Во-вторых, индикатор может сорбироваться на поверхности частиц осадка. Вблизи точки стехиометричности изменяется знак заряда поверхности, что вызывает сорбцию (или десорбцию) индикатора, причем последний в растворе или сорбированный на поверхности осадка имеет разные окраски.

Нитрат свинца служит для определения сульфатов, селенитов, молибдатов, вольфраматов, фосфатов.

Определение молибдатов. Слабокислый анализируемый раствор титруют 0,05 *М* раствором нитрата свинца в присутствии 4-(2-пиридилазо)резорцина до перехода желтой окраски в красную. В процессе титрования образуется осадок $PbMoO_4$ [134].

1 мл 0,05 *М* раствора $Pb(NO_3)_2$ соответствует 4,798 мг молибдена.

Определение вольфраматов.. Исследуемый раствор разбавляют водой до 100—200 мл, добавляют 1 г уротропина и подкисляют азотной кислотой до pH=4—5. Титруют при кипячении 0,05 *М* раствором нитрата свинца. Индикатором служит 4-(2-пиридилазо)резорцин, появление устойчивой красной окраски свидетельствует об окончании титрования. В процессе титрования осаждается $PbWO_4$.

1 мл 0,05 *М* раствора $Pb(NO_3)_2$ соответствует 9,196 мг вольфрама.

Определение фосфатов. Пробу анализируемого раствора объемом 10—50 мл нейтрализуют в присутствии метилового красного, добавляют около 2 г уротропина и 1 каплю 0,1%-ного раствора пиридилазорезорцина. Нагревают до кипения и титруют 0,15 *М* раствором $Pb(NO_3)_2$ до перехода желтой окраски в красную. При титровании образуется осадок $Pb_5(PO_4)_3OH$ [134].

1 мл 0,15 *М* раствора $Pb(NO_3)_2$ соответствует 8,548 мг PO_4^{3-}.

Другие индикаторы для титрования растворами нитрата свинца приведены в табл. 9.

Описано титрование оксалатов раствором нитрата свинца при pH=6—8, а также определение сульфидов титрованием раствором плюмбита натрия с сульфид-селективным электродом [135].

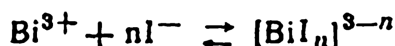
Нитрат висмута

Для приготовления титранта к 1 л 0,13 *М* раствора иодида калия (21,6 г/л KI) добавляют при взбалтывании небольшими порциями приблизительно 0,1 *М* раствор нитрата висмута (36,5 г/л $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$). Жидкость при этом окрашивается в желтый или желто-оран-

Таблица 9. Индикаторы для титрования растворами солей свинца

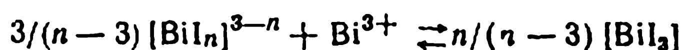
Титруемые вещества	Индикатор	Окраска		Литература
		недостаток Pb^{2+}	избыток Pb^{2+}	
MoO_4^{2-}, WO_4^{2-},	1,2-Нафтохинон-1-семикарбазон-4-сульфокислота	Желтая	Красная	136
SO_4^{2-}, PO_4^{3-}	1,2-Нафтохинон-2-тиосемикарбазон-4-сульфокислота	»	»	136
WO_4^{2-}	6,13-Дигидро-6-13-диокси-1,4,8,11-пентаценхинон-2,9-дисульфокислота	Красная	Синяя	137
Цистеин	Пирокатехиновый фиолетовый	Розовая	Голубая	138
MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}	Эритрозин	Желтая флуоресценция	Нет флуоресценции	139
MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, PO_4^{3-}	4-(2-Пиридилазо)резорцин	Желтая	Красная	136

жевый цвет вследствие образования комплексного иодида:



$$Bi^{3+} + nI^- \rightleftarrows [BiI_n]^{3-n}$$

Обычно получается несколько комплексов, $n=4$—6. Раствор соли висмута приливают до тех пор, пока его избыток не вызовет осаждения небольшого количества черного иодида висмута:

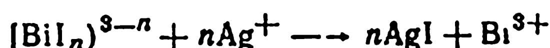


$$3/(n-3)\,[BiI_n]^{3-n} + Bi^{3+} \rightleftarrows n/(n-3)\,[BiI_3]$$

Через 2 ч фильтруют, фильтрат представляет собой равновесный раствор, уменьшение в нем концентрации иодид-ионов вызывает разрушение комплекса. Титрантом, таким образом, является комплексный иодид висмута. Его применяют для висмутометрического определения серебра. Титрант стандартизируют по раствору нитрата серебра. Индикатором служит хинолин. Растворяют 5 мл чистого хинолина при охлаждении в небольшом избытке концентрированной HNO_3 и разбавляют водой до 100 мл.

В колбу помещают 10 мл титрованного (0,1 *M*) раствора нитрата серебра, добавляют 2 мл 10%-ной азот-

ной кислоты и 0,5 мл раствора хинолина и титруют при взбалтывании устанавливаемым раствором комплексного иодида висмута:



$$[BiI_n]^{3-n} + nAg^+ \longrightarrow nAgI + Bi^{3+}$$

В процессе титрования образуется бледно-желтый осадок иодида серебра, при избытке титранта появляется оранжево-желтый осадок хинолиновой соли Chin $H_{n-3}[BiI_n]$. Титрование в присутствии этанола приводит к более резкому изменению окраски. Титр раствора по серебру сохраняется в течение длительного времени.

Располагая титрованным раствором комплексного иодида, определяют таким же способом содержание серебра в анализируемых растворах. Метод позволяет определять до 3 мг Ag^+ в 10 мл раствора [140].

Раствор нитрата висмута применяют в качестве титранта при амперометрическом определении бромида цетилтриметиламмония [141].

Нитрат тория

Титрант применяют для определения растворимых фторидов. Подкисляют 50 мл анализируемого раствора, содержащего не более 0,1 мг F^+ до pH=2,2—2,3, добавляют 1,5 мл 0,03%-ного раствора метилтимолового синего и титруют 10^{-3} *M* раствором нитрата тория до появления синей окраски. Титр раствора нитрата тория устанавливают по стандартному раствору NaF или KF. Присутствие сульфата не мешает определению [142].

Титрование фторидов при pH=3 можно осуществить в присутствии других индикаторов: ализаринсульфоната натрия, метилтимолкомплексоната, арсеназо или ксиленолового оранжевого.

α-Аминокислоты

α-Аминокислоты образуют с некоторыми катионами довольно стабильные внутрикомплексные соединения. Сочетание в их молекулах жесткой конфигурации лиганда и небольшого числа донорных атомов различной природы повышает избирательность определения отдельных катионов. Аминокислоты оказываются вполне удовлетворительными титрантами, позволяющими определять, например, Be^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Th^{4+} и др. в присут-

ствии избытка посторонних катионов. Нередко это удается осуществить без применения маскирующих агентов.

Препараты аминокислот отличаются достаточной чистотой, поэтому для приготовления титрованных растворов пользуются их навесками. Для контроля концентрацию растворов аминокислот устанавливают потенциометрическим титрованием щелочью.

L-АСПАРАГИН

Определение уранила. Предполагается, что уранил реагирует с двумя молекулами *L*-аспарагина.

Отмеренный объем (10 мл) анализируемого раствора разбавляют водой до 30 мл, добавляют 2—3 капли 0,1%-ного водного раствора конго красного. Титруют $10^{-2}M$ раствором *L*-аспарагина до перехода фиолетовой окраски в красную.

При обратном порядке, т. е. при титровании раствора *L*-аспарагина анализируемым раствором соли уранила в качестве индикатора можно применять 0,1%-ный раствор галлоцианина; переход окраски — от розовой до пурпурной.

1 мл 10^{-2} *M* раствора *L*-аспарагина соответствует 1,35 мг уранила.

Одновременное присутствие в растворе солей Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, In^{3+}, Ga^{3+}, W^{VI}, V^{V}, Nb^{V}, РЗЭ и др. не мешает определению [143].

Этот титрант применяли также для определения тория (индикатор бромкрезоловый зеленый) бериллия, бария, лантана (индикатор — гематоксилин).

L-АСПАРАГИНОВАЯ КИСЛОТА. АМИНОЯНТАРНАЯ КИСЛОТА

Методы титрования растворами аспарагиновой кислоты могут быть названы аспарагинатометрическими. Соли бериллия и меди реагируют с аспарагиновой кислотой в отношении 1 : 2, соли тория — в отношении 1 : 1.

Определение бериллия. К 20 мл исследуемого раствора (pH=5—6), содержащего 40 мкг и более Be^{2+}, прибавляют 5 мл этанола и 3 капли 0,1%-ного раствора арсеназо I или арсеназо II. Титруют 10^{-2} *M* раствором аспарагиновой кислоты до перехода фиолетовой окраски в розовую [144].

1 мл 10^{-2} *M* раствора титранта соответствует 45 мкг бериллия.

Для устранения влияния соли меди вводят 1 мл 1%-ного раствора тиосульфата натрия, наличие ртути(II) маскируют добавлением 1 мл 20%-ного раствора хлорида натрия. Метод пригоден для определения бериллия в минералах и сплавах [144]

Определение меди. К 20 мл анализируемого раствора (pH=6—7) добавляют 3 капли 0,1%-ного раствора арсеназо I и титруют 10^{-3} *М* раствором аспарагиновой кислоты до перехода фиолетовой окраски в розовую [144]

1 мл 10^{-3} *М* раствора аспарагиновой кислоты соответствует 31,77 мг Cu^{II}.

Определению мешают соли Al^{3+}, Fe^{3+}, Be^{2+}.

Определение тория. К 5—7 мл слабокислого анализируемого раствора (pH=3,5—4), содержащего 25 мкг и более Th^{IV}, добавляют 0,1 мл 0,1%-ного раствора бромфенолового синего и титруют 10^{-3} *М* раствором аспарагиновой кислоты. Окончание реакции замечают по переходу красной окраски раствора в зеленую [144]

1 мл 10^{-3} *М* раствора титранта соответствует 0,232 мг тория.

Присутствие 100-кратного количества UO_2^{2+} и Zr^{4+} или 500-кратного количества редкоземельных элементов не мешает определению тория

Аспарагиновая кислота предложена для титрования солей неодима и самария, индикатор — ксиленоловый оранжевый.

ГИППУРОВАЯ КИСЛОТА

Гиппуровая кислота с некоторыми двухзарядными катионами образует малорастворимые соли. При титровании на 1 моль M^{2+} расходуется 2 моля гиппуровой кислоты [145]

Определение кадмия. К 30 мл анализируемого раствора добавляют 3 капли 0,1%-ного раствора конго красного и титруют насыщенным (около 0,0184 *М*) раствором гиппуровой кислоты до перехода розовой окраски в фиолетовую.

Определение свинца. К 20 мл исследуемого раствора добавляют 3 капли 0,1%-ного раствора ксиленолового оранжевого и титруют гиппуровой кислотой до перехода красной окраски в желтую Если в пробе находится и кадмий, то после титрования свинца добавляют конго

красный и титруют тем же раствором гиппуровой кислоты.

Определение ртути(II) проводят аналогичным способом, индикатор — бромкрезоловый зеленый.

При титровании никеля (pH=4,3) или кобальта (pH=4,9) индикатором служит хромазурол красный S, переход окраски — от розовой к желтой; при титровании серебра (pH=5,2) в качестве индикатора применен ксиленоловый оранжевый, переход окраски — от розовой к желтой [146].

Криптаты

Криптаты представляют собой диазаполиоксимакробициклы, легкорастворимые в воде и способные давать соединения с щелочными и щелочноземельными металлами. В структуре криптатов имеются пустоты, размер которых зависит от числа эфирных атомов кислорода. При образовании комплексов пустоты заполняются только ионами такого же радиуса [147].

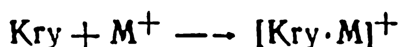
В качестве титрантов для определения ионов лития, натрия или калия в водных растворах рекомендуются следующие криптаты.

Криптофикс 211 — 1,10-диаза-4,7,13,18-тетраоксабициклоэйкозан; образует комплексы с ионами лития.

Криптофикс 221 — 1,10-диаза-4,7,13,16,21-пентаоксабициклотрикозан; образует комплексы с ионами натрия.

Криптофикс 222 — 1,10-диаза-4,7,13,16,21,24-гексаоксабициклогексакозан; образует комплексы с ионами калия.

Образование комплексов криптата (Kry) с соответствующим катионом (M^+) происходит по схеме



$$Kry + M^+ \longrightarrow [Kry \cdot M]^+$$

Этот процесс протекает количественно, но для его завершения требуется несколько секунд, поэтому необходимо медленное титрование. Оптимальное значение pH достигается добавлением триэтаноламина (pH=9—10).

Для приготовления титрованного раствора вводят 1 мл или 1 г криптофикса в мерную колбу вместимостью 200 мл и разбавляют водой до метки; 1 мл такого раствора криптофикса 211 соответствует 0,1 мг лития, крип-

тофикса 221 — около 0,3 мг натрия и раствора криптофикса 222 — около 0,5 мг калия. Эти титранты устанавливают по стандартным растворам солей лития, натрия, калия.

Концентрация водных растворов криптофиксов сохраняется практически постоянной в течение 4—6 недель.

К 10 мл нейтрального или слабокислого анализируемого раствора, содержащего не более 0,5 мг Li^+, 2 мг Na^+ или 3 мг K^+, добавляют 10 мл 1 *М* раствора триэтаноламина. В раствор вводят электрод, селективный по отношению к Li^+, Na^+ или К. Включают магнитную мешалку и медленно титруют раствором соответствующего криптата. Конечную точку находят по кривой титрования.

Наименьшие титруемые концентрации лития — около 10^{-3} *М*, натрия и калия — 10^{-4} *М*.

Определению лития не мешает большой избыток K^+, Rb^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, но мешают ионы натрия.

Определение натрия можно выполнять при наличии относительно больших количеств Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Mg^{2+}, мешают Li^+, K^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}.

Ионы калия определяют при избытке Cs^+, Mg^{2+}, мешают Li^+, Mg^{2+}.

Маннит

Определение германия. Титриметрическое определение германия основано на том, что при pH=8 германиевая кислота взаимодействует с 1,5-бис(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-цианоформазаном, получающийся продукт окрашивает раствор в голубой цвет. От добавления маннита этот продукт разрушается вследствие образования более устойчивого бесцветного соединения — маннитогерманиевой кислоты. Освобождающийся формазан окрашивает раствор в фиолетовый цвет [148].

К 10 мл раствора, содержащих 0,5—8 мг германия в виде германиевой кислоты, прибавляют 0,5 мл 0,1%-ного раствора формазана и 5 мл буферного раствора с pH≈8 (36 г $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ и 1 г $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ в 500 мл раствора). Титруют 10%-ным раствором маннита до перехода голубой окраски в фиолетовую. Расход титранта пропорционален содержанию германия. Титр раствора маннита устанавливают по стандартному раствору (2 мг германия в 1 мл).

Определению мешает железо(III).

Тайрон

Определение редкоземельных элементов. При pH=8—9 титрант образует с РЗЭ растворимые соединения состава РЗЭ: тайрон=2:3 Константы образования этих соединений довольно велики, порядка 10^{12}, т. е. комплексы достаточно устойчивы.

Анализируемый раствор, содержащий 0,05—2,5 мг РЗЭ в виде хлорида, разбавляют водой до 10 мл, добавляют 1—3 капли свежеприготовленного 0,1%-ного раствора эриохромцианина и 1 мл 40%-ного раствора уротропина. Медленно титруют 10^{-3}—10^{-2} *М* раствором тайрона до перехода фиолетовой окраски в желтую. Титрант стандартизуют по раствору хлорида лантана, полученному растворением навески чистого La_2O_3 в соляной кислоте. Раствор тайрона указанной концентрации может сохраняться в течение недели.

Определению не мешают соли Be, Al, Ga, In, Sc, Zr, Hf, Fe^{3+} [149].

Пирогаллол

Определение германия. К 10 мл раствора, содержащего 20—60 мг германия, прибавляют в качестве индикатора 0,1 мл 0,1%-ного раствора формазана* и 10 мл фосфатного буферного раствора с pH=8**. Титруют 0,1 *М* раствором пирогаллола до перехода голубой окраски в фиолетовую. 1 моль германия взаимодействует с 3 молями пирогаллола.

1 мл 0,1 *М* раствора пирогаллола соответствует 2,42 мг Ge^{IV}.

Титр раствора пирогаллола устанавливают титрованием в таких же условиях 10 мл стандартного раствора диоксида германия (2 мг/мл).

Определению мешают элементы, реагирующие с пирогаллолом, например Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ti^{IV} и др.

Салициловая и 5-сульфосалициловая кислоты

Определение бериллия. Салициловая кислота образует с бериллием при pH=9—10 устойчивое комплекс-

* 1,5-Бис(2-гидрокси 5-сульфофенил)-3-цианформазин

** 36 г Na_2HPO_4 $12H_2O$ и 1 г NaH_2PO_4 $2H_2O$ в 500 мл воды.

ное соединение. Известны цветные реакции бериллия со многими органическими соединениями, например с хинализарином, алюминоном, альбероном и др. Эти соединения могут служить индикаторами при титровании бериллия. Для устранения влияния Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{3+} титрование ведут в присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты. В качестве титранта предпочитают пользоваться не салициловой кислотой, а значительно более растворимой в воде 5-сульфосалициловой кислотой.

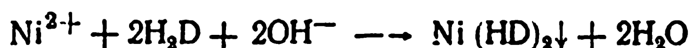
В колбу помещают 50 мл раствора, содержащего 1—5 мг Be^{2+}, добавляют 1 мл 0,1 *M* раствора ЭДТА, несколько капель 0,1%-ного раствора альберона и 10 мл аммиачного буферного раствора (pH=9—10) *. Раствор нагревают до 80 °C и титруют 0,1 *M* раствором сульфосалициловой кислоты до перехода красно-фиолетовой окраски в желтую [150].

1 мл 0,1 *M* раствора сульфосалициловой кислоты соответствует 0,30 мг бериллия.

Диметилглиоксим

Титрованный 0,1 *M* раствор готовят растворением 11,61 г диметилглиоксима (H_2D) в 100 мл 2 *M* раствора NaOH и разбавлением водой до 1 л.

Определение никеля. Отмеренный объем исследуемого раствора подщелачивают аммиаком и титруют раствором диметилглиоксима:



$$Ni^{2+} + 2H_2D + 2OH^- \longrightarrow Ni(HD)_2\downarrow + 2H_2O$$

Момент окончания титрования определяют при помощи внешнего индикатора — полоски фильтровальной бумаги, пропитанной насыщенным этанольным раствором диметилглиоксима и затем высушенной. Поверх этой полоски бумаги помещают полоску чистой фильтровальной бумаги и наносят каплю титруемого раствора. Верхняя полоска задерживает осадок $Ni(HD)_2$, а на нижнюю, реактивную бумагу попадает фильтрат. Если в последнем еще имеются ионы никеля, то образуется красное пятно. Титрование продолжают до тех пор, пока на реактивной бумаге не перестанет появляться окраска [151].

---

* 20 г NH_4Cl и 100 мл 25%-ного аммиака и вода до 1000 мл.

Мешающее влияние меди устраняют добавлением тиокарбамида.

1 мл 0,1 *М* раствора диметилглиоксима соответствует 2,94 мг никеля. Возможно амперометрическое титрование никеля раствором диметилглиоксима при pH=9—10 [152].

Купферон

Определение ниобия. В коническую колбу помещают 5 или 10 мл анализируемого раствора и разбавляют водой до 20 мл. Доводят pH жидкости до 2—3, вводят в качестве индикатора раствор пиридилазорезорцина, добавляют 50 мл этанола и титруют 10^{-2} *М* раствором купферона до изменения окраски [153].

Титр раствора купферона устанавливают по стандартному раствору ниобия.

Определение циркония. Пробу анализируемого раствора (10 или 20 мл) разбавляют водой до 25 мл и смешивают с 50 мл ацетона (диоксана, этанола). Устанавливают pH=1,5—2,2, добавляют ксиленоловый оранжевый и титруют $2 \cdot 10^{-2}$ *М* раствором купферона до появления желтой окраски [154].

1 мл $2 \cdot 10^{-2}$ *М* раствора купферона соответствует 0,456 мг циркония.

Определению не мешает 100-кратное количество As^{III}, Sb^{V}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, РЗЭ, мешают Nb^{V}, Ti^{IV}, Fe^{3+}, Cu^{2+}.

Определение железа(III). К 5—10 мл анализируемого раствора добавляют соляную кислоту до pH≈3. Вводят в качестве индикатора несколько капель 1%-ного раствора тайрона, при этом появляется синяя окраска. После добавления около 5 мл хлороформа титруют при взбалтывании 10^{-2} *М* раствором купферона. В результате протекающей реакции образуется купферонат железа, экстрагируемый хлороформом, интенсивность синей окраски водной фазы уменьшается. Титруют до обесцвечивания водной фазы. В процессе титрования 2—3 раза обновляют слой хлороформа.

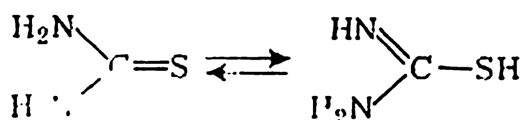
1 мл 10^{-2} *М* раствора купферона соответствует 0,184 мг железа.

Способ предложен для определения железа в минеральном сырье, в калийных удобрениях и др.

Купферон рекомендуется для амперометрического определения ниобия, иттрия, галлия, титана, церия, тория, циркония, гафния [155, 156].

Серусодержащие титранты

Серусодержащие титранты — многочисленная группа реагентов. Различают соединения, содержащие тионную ($\rangle C=S$) и тиольную ($-\rangle C-SH$) группы Некоторые из этих соединений могут существовать в двух таутомерных формах, например тиокарбамид:



Несмотря на разнообразие химической природы, эти реагенты обладают некоторыми общими свойствами — способностью взаимодействовать либо с катионами тяжелых металлов — Ag^+, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Sb^{3+} и др. с образованием простых или комплексных солей, либо с окислителями — Cu^{2+}, V^V и др. Продукты реакций часто способны растворяться в органических растворителях.

Точку стехиометричности устанавливают с помощью цветных индикаторов либо электрохимическими методами [157].

ТИОКАРБАМИД

Достаточно чистый препарат получают путем двукратной перекристаллизации из этанола. Растворы тиокарбамида сохраняют свою концентрацию в течение нескольких месяцев. Методы, основанные на применении тиокарбамида в качестве титранта, называют тиокарбамидометрией [158].

Определение ртути(II). Рекомендуется титровать раствор тиокарбамида анализируемым раствором соли ртути. К 10—25 мл титрованного раствора тиокарбамида (0,025 *М*) прибавляют азотную кислоту до pH=2, добавляют 1 мл насыщенного спиртового раствора дифенилкарбазида, разбавляют водой до 100 мл и титруют анализируемым раствором $Hg(NO_3)_2$. Пока происходит образование комплекса $[Hg(CSN_2H_4)_4]^{2+}$ ($K_{обр}=10^{28}$) раствор остается почти бесцветным. Избыточная капля раствора соли ртути взаимодействует с дифенилкарбазидом, продукт этой реакции окрашивает раствор в сине-фиолетовый цвет.

10 мл 0,025 *М* раствора тиокарбамида соответствуют 12,54 мг ртути.

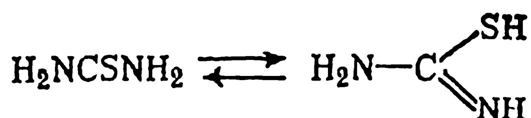
Определению ртути не мешает избыток солей свинца, кадмия, серебра, цинка, алюминия, марганца и др. [158].

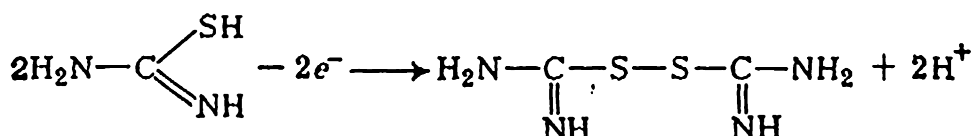
Титрование раствором тиокарбамида рекомендуется для амперометрического определения Hg^{2+}, Ag^{+}, Pt^{IV}, Pd^{2+}, Au^{3+}, Tl^{+}.

Титрование стандартным раствором $Hg(NO_3)_2$ применяется для определения тиокарбамида и его замещенных [98].

Тиокарбамид как первичный стандарт. Тиокарбамид рекомендуется в качестве первичного стандарта для определения концентрации растворов некоторых окислителей: хлорамина Т, N-бромсукцинимида, бихромата, солей церия(IV).

К 10 мл 0,1 *М* раствора тиокарбамида добавляют 10 мл серной кислоты (1 : 1), разбавляют водой до 200—250 мл, добавляют несколько капель 0,1%-ного раствора метилового красного и титруют устанавливаемым раствором окислителя до обесцвечивания [159].





В качестве индикатора можно применять также KI и крахмал.

ТИОГЛИКОЛЕВАЯ КИСЛОТА

Титрантом служит 0,1 *М* раствор тиогликолевой кислоты в 2%-ном растворе сульфита натрия.

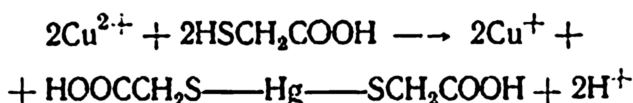
Определение ртути. Индикатором при титровании солей ртути является тиофлуоресцеин. Последний в кислой среде бесцветный, в щелочной — синий; эта окраска исчезает в присутствии ионов Hg^{2+} (а также Ag^{+}).

К раствору соли ртути добавляют 5 мл 1 *М* раствора аммиака, 1 мл 0,02%-ного раствора тиофлуоресцеина в

буферном растворе*, разбавляют водой до 50—100 мл и титруют 0,1—0,002 *М* раствором тиогликолевой кислоты до установления устойчивой синей окраски. Осадок, выпадающий от действия аммиака, в процессе титрования растворяется, образуется тиогликолат ртути $HOOCCH_2—S—Hg—S—CH_2COOH$.

Титр раствора тиогликолевой кислоты устанавливают [111] в таких же условиях по стандартному раствору соли ртути(II) [160].

Определение меди. К 10—30 мл раствора, содержащим 6—30 мг Cu^{2+}, добавляют соляную кислоту до pH=4 и титруют 0,05—0,1 *М* раствором тиогликолевой кислоты. Признаком окончания титрования служит переход фиолетовой окраски в желтую:



$$2Cu^{2+} + 2HSCH_2COOH \longrightarrow 2Cu^{+} + HOOCCH_2S—Hg—SCH_2COOH + 2H^{+}$$

Определению меди мешают соли Fe^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Ag^{+} [161].

УНИТИОЛ (2, 3 ДИМЕРКАПТОПРОПАНСУЛЬФОНАТ НАТРИЯ)

Титрование раствором унитиола — тиолометрия — по точности и воспроизводимости не уступает комплексометрии. Титрованные растворы готовят растворением соответствующей навески в воде. Для освобождения от примесей металлов раствор пропускают через колонку с катионитом КУ-2 в H^{+}- или Na^{+}-форме. Концентрацию раствора устанавливают иодиметрически.

Прямым титрованием определяют цинк, кадмий, свинец, медь, ртуть. Смешивают 5 мл анализируемого примерно 10^{-3} *М* раствора соли определяемого металла с 5 мл буферного раствора, добавляют 5 капель 0,1%-ного раствора индикатора, разбавляют водой до 30 мл и титруют 10^{-2} *М* раствором унитиола до изменения окраски индикатора (табл. 10) [162].

Возможно также тиолометрическое определение висмута и серебра, индикатор 10^{-6} *М* раствор дитизона в четыреххлористом углероде [162, 163].

Предложены способы амперометрического титрования солей некоторых катионов растворами унитиола: Hg^{2+}, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Ag^{+}, Pd^{2+}, Au^{3+}, Tl^{3+} [164—167].

---

* 20 г NH_4OH и 20 г NH_4Cl в 1 л

Таблица 10. Условия прямого титрования унитиолом [162]

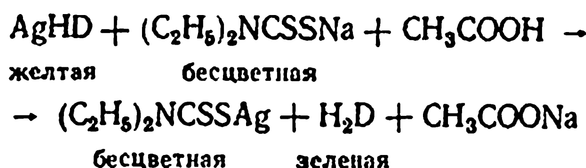
Катион металла	Индикатор	Молярное соотношение М, унитиол	Буферный раствор	pH
Zn^{2+}	ЭХЧ	1 . 2	Аммиачный	10,0
	ПФ			8,0
Cd^{2+}	ЭХЧ	1 2	»	10,0
	ПФ		Уротропин	7,0
Pb^{2+}	ПЛН	1 : 1	Ацетатный	7,0
	ПАР			6,0
	ПФ			6,5
Cu^{2+}	ПАН, ПАР, ПФ	1 : 1	»	6,5

Примечание: ЭХЧ — эриохром черный ЕТ-00, ПФ — пирокатехиновый фиолетовый, ПАН — пиридилазонафтол, ПАР — пиридилазорезорцин.

ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМИНАТ НАТРИЯ

Раствор титранта 10^{-2} *М* получают растворением 1,61 г диэтилдитиокарбамината натрия в воде и разбавлением водой в мерной колбе вместимостью 1 л до метки. Установку раствора проводят титрованием стандартного раствора нитрата серебра в указанных ниже условиях.

Определение серебра. В колбу помещают 1 мл анализируемого приблизительно 0,05 *М* раствора соли серебра, разбавляют водой до 100 мл и вводят 5 мл ацетатного буферного раствора с pH=5. Добавляют 10 мл $2 \cdot 10^{-4}$ *М* раствора дитизона в хлороформе и титруют при взбалтывании 10^{-2} *М* раствором диэтилдитиокарбамината натрия до перехода желтой окраски слоя хлороформа в зеленую (экстракционно-ионообменное титрование) [168]:



$$\underset{\text{желтая}}{AgHD} + \underset{\text{бесцветная}}{(C_2H_5)_2NCSSNa} + CH_3COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{бесцветная}}{(C_2H_5)_2NCSSAg} + \underset{\text{зеленая}}{H_2D} + CH_3COONa$$

1 мл 10^{-2} *М* раствора титранта соответствует 1,078 мг серебра.

Метод пригоден для определения серебра в отработанных фиксажных растворах, присутствие тиосульфата и политионатов не мешает определению [168].

Определение ртути. В слабокислый раствор соли ртути(II) добавляют несколько капель 0,1%-ного раствора $CuSO_4$ и хлороформ. Титруют 10^{-2} *М* и более разбавленными растворами диэтилдитиокарбамината натрия при взбалтывании. Сначала с титрантом реагирует ртуть, дающая бесцветный диэтилдитиокарбаминат. Избыточная капля титранта образует соль меди, растворимую в хлороформе — появляется желтая окраска.

Метод применен для определения примеси до 10^{-4}% ртути в нитратах цинка, кадмия, свинца, висмута, алюминия, марганца, железа(III), кобальта и никеля.

Этот титрант пригоден также для амперометрического определения Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, Au^{3+}, Tl^{3+}, Te^{IV}, Se^{IV} [169—171].

α КАРБОКСИ N, N ЦИКЛОТЕТРАМЕТИЛЕНДИТИОКАРБАМИНАТ КАЛИЯ

Приблизительно 0,02 *М* раствор содержит 5,4 г титранта в 1 л.

Определение ртути. Отмеренный объем раствора, содержащий около 10 мг Hg^{2+}, смешивают с ацетатным буферным раствором (pH≈5), добавляют раствор $CuSO_4$ (около 0,1 мг Cu^{2+}) и воду до 50 мл. Титруют 0,02 *М* раствором α-карбокси-N,N-циклотетраметилендитиокарбамината калия. На 1 моль Hg^{2+} расходуется 2 моля титранта с образованием соответствующей бесцветной соли ртути. Избыток титранта взаимодействует с Cu^{2+} с появлением зеленой, затем желто-бурой окраски, что и служит признаком окончания титрования [172].

1 мл 0,02 *М* раствора титранта соответствует 2 мг ртути.

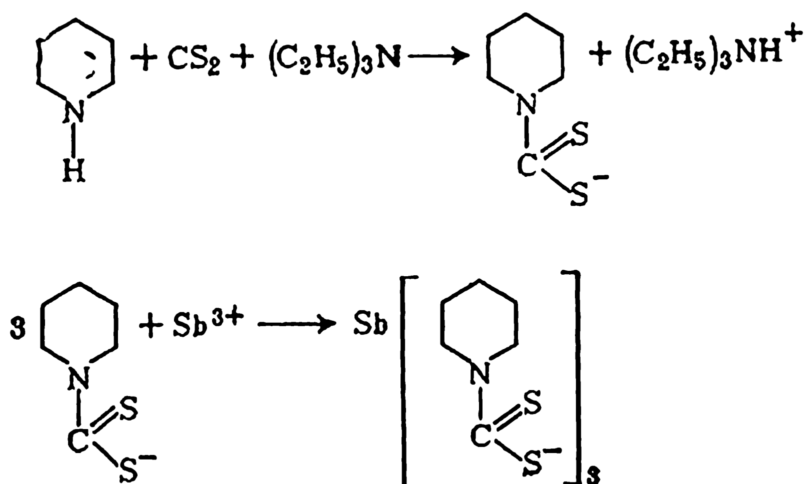
ПИПЕРИДИНДИТИОКАРБАМИНАТ ТРИЭТИЛАММОНИЯ

Рекомендуемая методика определения сурьмы(III) интересна тем, что необходимый титрант образуется в самом титруемом растворе.

Раствор 0,01—0,3 ммоля Sb^{III} в 20—30 мл N,N-диметилформамида (ДМФА) титруют 0,05—0,1 *М* раствором пиперидина в этом же растворителе. В анализируемый раствор предварительно вводят 0,1—1 мл сероуглерода, 1—1,5 мл 1 *М* раствора триэтиламина в ДМФА, 1—

1,5 мл ледяной уксусной кислоты и 2 капли 0,2%-ного раствора ксиленолового оранжевого.

В растворе быстро протекает синтез титранта — пиперидиндитиокарбамината триэтиламмония, который реагирует с сурьмой:



При титровании окраска раствора меняется от фиолетовой через красную в желтую Появление желтой окраски — признак окончания процесса [173].

ДМФА можно заменить диметилсульфоксидом.

ЭТИЛЕНБИС (ТИОГЛИКОЛАТ НАТРИЯ)

Из навески чистого препарата готовят раствор определенной концентрации.

Определение палладия. Отбирают 10,0 мл анализируемого солянокислого раствора, содержащего 6—31 мг Pd^{2+}, добавляют 3 мл 70%-ной хлорной кислоты, вводят 10 капель 0,02 *М* раствора нитрозо-Р-соли и взбалтывают. При этом появляется красная окраска. Титруют $5 \cdot 10^{-2}$ *М* раствором этиленбис(тиогликолата натрия) до исчезновения красной окраски и появления зеленовато-желтой. При титровании образуется желтый комплекс состава $(HOOC \cdot CH_2S—CH_2CH_2—SCH_2COOH)_2 \times Pd(ClO_4)Cl \cdot 2H_2O$, т. е. 1 моль Pd^{2+} реагирует с 2 молями титранта [174].

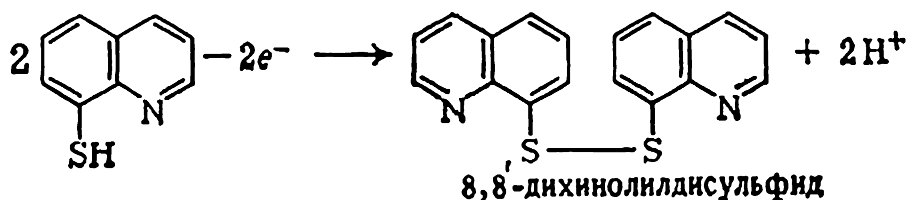
1 мл $5 \cdot 10^{-2}$ *М* раствора титранта соответствует 2,66 мг палладия.

Присутствие Ir^{IV}, Pt^{IV}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{3+} не мешает определению палладия.

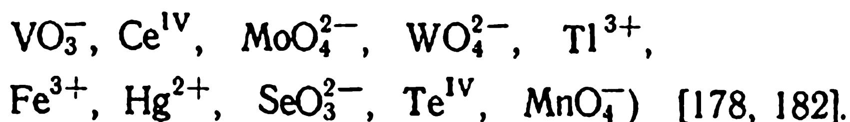
Определение золота(III). Разбавляют 10—15 мл анализируемого $\approx 10^{-3}$ *М* раствора водой до 30 мл, добавляют 20 мл ацетона (для растворения тиооксината золота) и устанавливают pH = 1—3. Вводят в качестве индикатора несколько капель ацетонового 0,05%-ного раствора дитизона и титруют $5 \cdot 10^{-3}$ *М* раствором 8-меркаптохинолина в смеси равных объемов воды и ацетона. Сначала раствор окрашен дитизонатом золота в красно-коричневый цвет. Из дитизоната золота в процессе титрования образуется тиооксинат состава $C_9H_6NSAuCl_2 \times \times C_9H_7NS$. Окончание титрования замечают по появлению зеленой окраски дитизона. Концентрацию титранта устанавливают по стандартному раствору $AuCl_3$ [175].

Титрование растворами 8-меркаптохинолина используют для определения солей Co, Ni, Zn, Cu, Cd, Pb, Bi, Ag [162, 176].

Определение окислителей. 8-Меркаптохинолин может участвовать в окислительно-восстановительных процессах [137]:



Реальный окислительный потенциал системы равен +0,44 В при $[H^+] = 1$ *М*. Растворами 8-меркаптохинолина титруют некоторые окислители с амперометрической индикацией точки стехиометричности (например определение



$$VO_3^-,\ Ce^{IV},\ MoO_4^{2-},\ WO_4^{2-},\ Tl^{3+},$$
$$Fe^{3+},\ Hg^{2+},\ SeO_3^{2-},\ Te^{IV},\ MnO_4^-)\ [178, 182].$$

В качестве титрантов предложены замещенные 8-меркаптохинолина: 4-метил-8-меркаптохинолин, 5-бром-8-меркаптохинолин, 5-сульфо-8-меркаптохинолин [177, 183].

Краткие сведения о некоторых других серусодержащих титрантах для амперометрического и потенциометрических определений приведены в табл. 11.

Таблица 11 Титранты для амперометрических и потенциометрических определений

Титрант	Титруемые ионы	pH	Литература
Тиоацетамид	Ag, Hg^{2+}	9,3	*184*
	Bi^{3+}	—	*185*
	Cu^{+}	—	*186*
Тиосемикарбазид	Ag, Hg^{2+}	—	*187*
	Альдегиды	—	*188*
Гуанилтиокарбамид	Ag, Hg^{2+}, Pd^{2+}	—	*189*
Рубеановодородная кислота	Cu^{2+}	0,1 *М* CH_3COONa	*190*
	Hg^{2+}	4,5	*191*
	Pd^{2+}	4,5	*192*
	Ni^{2+}, Co^{2+}	9,2	*162*
	Ag^{+}, Au^{3+}	1,4	*162, 193*
Цистеин	Ce^{4+}	—	*194*
Циклопентилдитиокарбаминат натрия	SeO_3^{2-}, TeO_3^{2-}	1 *М* HCl	*195*
Гексилдитиокарбаминат натрия	SeO_3^{2-}, TeO_3^{2-}	—	*195*
N-Бис (2-аминоэтил)-дитиокарбаминовая кислота	Ag^{+}, Ni, Cd, Pb, Tl, Bi	—	*196*
Бис (4-сульфобензил)-дитиокарбаминат натрия	Hg^{2+}	4	*197*
Ксантогенаты	Hg^{2+}	3	*198*
	Ag^{+}	7—9	*198*
	Co^{2+}, Ni^{2+}	7—8	*198*
2,4-Дитиобиурет	Tl^{3+}	—	*199*
	Hg^{2+}	0—2	*157*
	Ag^{+}	0—5	*157*
	Pd^{2+}, Au^{3+}	1—3	*157*

Титрант	Титруемые ионы	pH	Литература
1-Метил 2,4 дитиобиурет	Ni, Cu^{2+}, Cd^{2+}	9	200
1-Фенил 2,4-дитиобиурет	Ag^{+}, Hg^{2+}, Au^{3+}, Pd^{2+}	1—5	157
Бензолсульфонилтиобензамид	Tl^{3+}	1 *M* HNO_3	201
	Au^{3+}	2,5—4	201
	Ag^{+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}	—	202
Дальзин	Zn^{2+}, Cd^{2+}	8,9—9	203
N-Тиобензоил- N- (4-толил)-гидроксиламин	MoO_4^{2-}	—	204
Висмутол I	Cu^{2+}, Pd^{2+}, Au^{3+}	4,5	205
Висмутол II	Au^{3+}	—	206
	Ag^{+}	—	206
4-Диметиламинобензилиденроданин	Ag^{+}	1—5	207
Димеркаптотиопироны	Tl^{3+}, Au^{3+}, Te^{IV}, Se^{IV}	—	208
	Se^{IV}	—	209
	Pb^{2+}, Bi^{3+}	—	210
	Sb^{3+}	—	211
Тиосалициловая кислота	Hg^{2+}, Cu^{2+}, Pd^{2+}	—	212
	Ag^{+}, Au^{3+}	—	193
Тиосалициламид	Pb^{2+}	11,5—11,8	213
Тионалид	Ag^{+}, Pd^{2+}, Bi^{3+}	0,5 *M* H_2SO_4	214

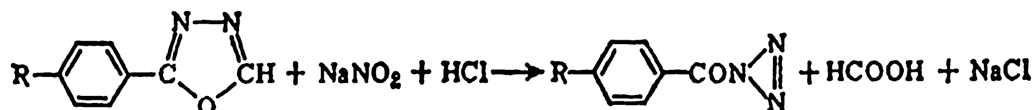
Титрант	Титруемые ионы	pH	Литература
Тионалид	Cu^{2+}, Cd^{2+},		*215*
	Pb^{2+}, Hg^{2+}		
	Sb^{3+}	—	*216*
Меркаптобензотиазол	Ag^{+}, Hg^{2+}	4—5	*217*
	Pb^{2+}	5,6	*217*
	Cd^{2+}	4,6	*217*
Хиноксалин-2,3-дитиол	Cu^{2+}, Ni^{2+}	10	*162, 218*
	Ag^{+}	0,05 *M* H_2SO_4	*162, 218*

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ТИТРАНТЫ

Нитрит натрия

Нитрит натрия — титрант для количественного определения некоторых органических веществ.

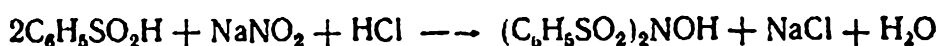
Определение 2-фенилзамещенных 1,3,4-оксадиазола. Навеску анализируемого вещества (2—50 мг) растворяют в концентрированной HCl или в смеси концентрированной HCl и ледяной уксусной кислоты. Пробу разбавляют водой в 2—3 раза и потенциометрически титруют 10^{-2} *M* раствором нитрита натрия [219]:



($R = H, CH_3, OCH_3, NO_2$ и др.)

1 мл 10^{-2} *M* раствора нитрита соответствует 10^{-2} ммоля 2-фенилзамещенного 1,3,4-оксадиазола.

Определение сульфиновых кислот. Бензолсульфиновую кислоту титруют потенциометрически [220]:



$$2C_6H_5SO_2H + NaNO_2 + HCl \longrightarrow (C_6H_5SO_2)_2NOH + NaCl + H_2O$$

Сульфиновые кислоты можно титровать раствором нитрита натрия, применяя иодид калия и крахмал в качестве индикатора [221] Дисульфиды предварительно обрабатывают щелочью:



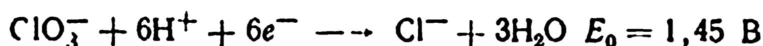
$$2RS-SR + 4OH^- \longrightarrow 3RS^- + RSO_2^- + 2H_2O$$

После подкисления арилсульфиновую кислоту титруют нитритом, тиолы не мешают определению [221]

Раствор $NaNO_2$ применяют для потенциометрического [222] и амперометрического [222] определений аминов.

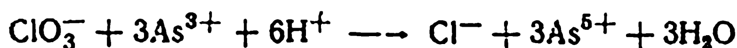
Хлорат калия

Все определения при помощи этого титранта осуществляются в сильнокислой среде: 6—8 *М* по HCl или 8—9 *М* по H_2SO_4:



$$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow Cl^- + 3H_2O \quad E_0 = 1{,}45\ В$$

Определение мышьяка и сурьмы. Раствор в 6—7 *М* соляной кислоте, содержащий As^{3+} или Sb^{3+}, титруют 10^{-1} *М* раствором $KClO_3$ в присутствии индикатора нафтолового сине-черного до обесцвечивания последнего [223]:



$$ClO_3^- + 3As^{3+} + 6H^+ \longrightarrow Cl^- + 3As^{5+} + 3H_2O$$

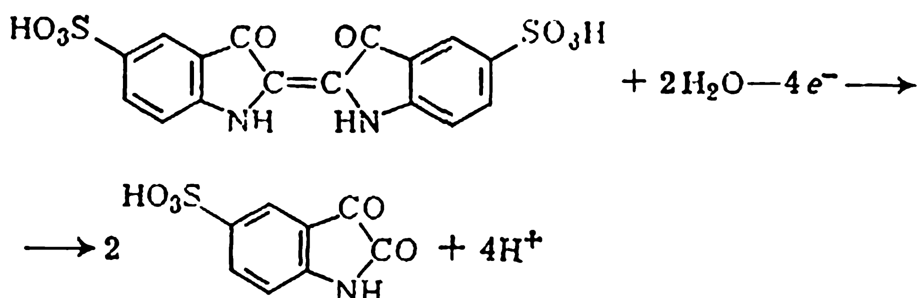
1 мл 0,1 *М* раствора $KClO_3$ соответствует 22,5 мг мышьяка или 36,5 мг сурьмы.

Аналогичным способом определяют V^{3+}, Ti^{3+}, Sn^{2+} [223]. Определению мешает присутствие посторонних восстановителей

В качестве индикатора можно применять также метиловый оранжевый и феносафранин. Предложено потенциометрическое титрование Fe^{2+}, Mo^{V}, Tl^+ раствором хлората калия [223].

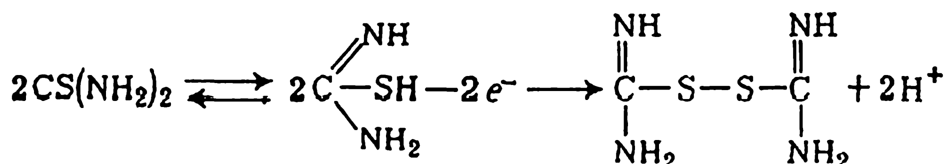
Определение индигосульфокислоты. Анализируемый синий раствор смешивают с таким же объемом концентрированной HCl и титруют $3\cdot10^{-3}$ *М* раствором $KClO_3$ до исчезновения синей окраски и появления бледной

желтой окраски. Предполагается, что в этих условиях образуется изатинсульфокислота [223]:



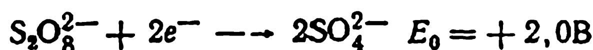
1 мл $3 \cdot 10^{-3}$ *М* раствора $KClO_3$ соответствует 1,90 мг индигосульфокислоты.

Определение тиокарбамида. Смешивают 25 мл анализируемого раствора тиокарбамида с равным объемом концентрированной HCl, добавляют 2—3 мл 0,1 *М* раствора $CuSO_4$ (катализатор) и 0,1 мл 0,2%-ного раствора нафтолового сине-черного. Титруют 10^{-2} *М* раствором $KClO_3$ до обесцвечивания [224]:



1 мл 10^{-2} *М* раствора $KClO_3$ соответствует 4,58 мг тиокарбамида.

Персульфат калия



$$S_2O_8^{2-} + 2e^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} \quad E_0 = +2{,}0 В$$

Персульфат применяют для прямого определения гидразина и его замещенных. Навеску, содержащую около 5—10 мг гидразина, растворяют в 10 мл воды, добавляют концентрированную HCl с таким расчетом, чтобы содержание HCl в растворе достигло 6—7,5 *М*, затем добавляют 3 мл $2 \cdot 10^{-2}$ *М* раствора монохлорида иода и 5 мл хлороформа. Титруют при взбалтывании $4 \cdot 10^{-2}$ *М* раствором персульфата.

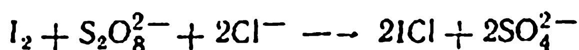
Сначала гидразин реагирует с монохлоридом иода:



$$N_2H_4 + 4ICl \longrightarrow 2I_2 + N_2 + 4H^+ + 4Cl^-$$

Выделяющийся иод окрашивает хлороформ в красно-

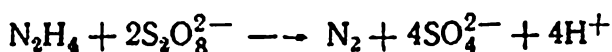
фиолетовый цвет Добавляемый персульфат окисляет иод в сильнокислой среде снова до монохлорида иода:



$$I_2 + S_2O_8^{2-} + 2Cl^- \longrightarrow 2ICl + 2SO_4^{2-}$$

Этот процесс приводит к обесцвечиванию слоя хлороформа Пока в растворе присутствует неоттитрованный гидразин, слой хлороформа окрашен свободным иодом, окончание титрования устанавливают по исчезновению окраски хлороформа. Монохлорид иода является катализатором, его концентрация в процессе титрования практически не изменяется.

Уравнение суммарной реакции:

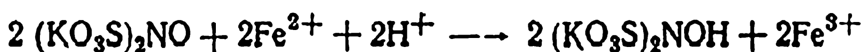


$$N_2H_4 + 2S_2O_8^{2-} \longrightarrow N_2 + 4SO_4^{2-} + 4H^+$$

Кроме гидразина можно титровать фенилгидразин, семикарбизид, тиосемикарбазид, семикарбазоны [223].

Нитрозодисульфонат калия

Применяют для потенциометрического определения железа(II):



$$2\,(KO_3S)_2NO + 2Fe^{2+} + 2H^+ \longrightarrow 2\,(KO_3S)_2NOH + 2Fe^{3+}$$

Потенциал системы $(KO_3S)_2NO$—$(KO_3S)_2NOH$ при pH=5—7,5 равен 1,10 В, а при pH=9,75 эта величина равна 0,78 В.

Некоторые другие восстановители, например AsO_2^-, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, не титруются и не мешают определению железа [224, 225]. Титрант пригоден также для определения Co^{2+}, гидразина, гидроксиламина, аскорбиновой кислоты.

Соединения марганца (III)

Соли марганца(III) — сильные окислители:



$$Mn^{3+} + e^- \longrightarrow Mn^{2+} \quad E_0 = +1{,}4\ В$$

Растворы солей Mn^{3+} неустойчивы. Для повышения стабильности добавляют пирофосфат натрия, образуется $Na_3[Mn(H_2P_2O_7)_3]$. В этом случае концентрация сохраняется в течение нескольких недель. Стабильность возрастает также в присутствии фосфорной кислоты — образование $H_3[Mn(PO_4)_2]$.

Титрант получают окислением $MnSO_4$ (0,1 моль) броматом калия в присутствии пирофосфата или фосфорной кислоты при нагревании, затем кипятят для удаления избытка брома и разбавляют водой до 1 л. Раствор комплекса, содержащего Mn^{3+}, имеет фиолетовую окраску; титрант стандартизуют по 0,1 *М* раствору соли Мора.

Определение железа(II). Титруют 25 мл сернокислого раствора соли Fe^{2+} ($\approx$5—20 мг Fe^{2+}) раствором пирофосфатного комплекса Mn^{3+}; избыточная капля титранта окрашивает жидкость в фиолетовый цвет. Это определение можно выполнять также в присутствии индикатора дифениламина; появляется устойчивая синяя окраска в конце титрования. Существенным преимуществом метода перед перманганатометрией оказывается возможность титрования в присутствии даже очень больших количеств хлоридов [226].

Пирофосфатный комплекс применяют для амперометрического титрования Fe^{2+}, As^{3+}, Sn^{2+}.

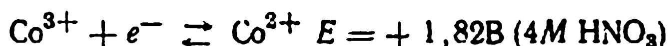
Определение органических восстановителей. В кислой среде удовлетворительно титруются многие органические вещества, например аскорбиновая кислота, гидрохинон, метол, замещенные гидразина [227]. При нагревании можно определять щавелевую, малоновую, винную, лимонную кислоты [226].

Карбамид и его N-алкилзамещенные титруют в растворе 0,5 н. по серной кислоте, индикатором служит KI и крахмал [228].

Титрование неустойчивыми растворами $Mn(SO_4)_2$ описано в работе [229].

Соединения кобальта (III)

Ионы Co^{3+} — сильные окислители:



$$Co^{3+} + e^- \rightleftarrows Co^{2+} \quad E = +1,82 В \ (4M\ HNO_3)$$



$$и\ +1,95\ В\ (4M\ HClO_4)$$

Соли Co^{3+} нестабильны, однако комплексный карбонат $Na_3[Co(CO_3)_3]$ довольно устойчив, его можно применять в качестве титранта для потенциометрического определения восстановителей, например Fe^{2+}, Ti^{3+}, $S_2O_3^{2-}$, I^-, NH_2OH, N_2H_4, Sn^{2+}, Sb^{3+}, As^{3+} [230, 231].

Для получения 0,04 *М* раствора кобальтикарбоната натрия растворяют 2,82 г $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ в насыщенном растворе Na_2CO_3, окисляют пероксидом водорода, избыток которого разрушают нагреванием при 40 °С в течение 30 мин. Жидкость разбавляют водой до 250 мл. Концентрацию раствора устанавливают иодиметрически.

Определение меркаптанов. В кислой среде меркаптаны окисляются до дисульфидов:



$$2R—SH—2e^- \longrightarrow RS—SR + 2H^+$$

К 10 мл водного раствора, содержащего 0,1—0,5 ммоля меркаптана, добавляют 5 мл 2 *М* серной кислоты, 2 мл 1%-ного раствора крахмала, 50 мг KI и 10 мл воды. Титруют 0,04 *М* раствором $Na_3[Co(CO_3)_3]$ до появления окраски [232].

Если меркаптан нерастворим в воде, то пробу растворяют в диметилформамиде. Способ пригоден для определения меркаптоуксусной (тиогликолевой) кислоты, 2-меркаптопропионовой кислоты, 2-меркаптобензотиазола, тиофенола, 2-тионафтола, 2-меркаптоэтанола (моно-тиогликоль) и др.

Кобальтикарбонат натрия используют также для титрования аскорбиновой кислоты и тиосульфата [235]

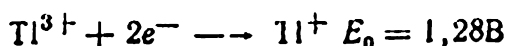
Другим титрантом, содержащим кобальт(III), является гексаминкобальт(III)-трикарбонатокобальтиат(III) $[Co(NH_3)_6][Co(CO_3)_3]$. Синтез титранта описан в работе [236]. Растворы этого окислителя в насыщенном растворе $NaHCO_3$ довольно устойчивы, их стандартизуют или иодиметрически, или по раствору соли Мора.

Титрант служит для определения восстановителей (гидрохинона, 4-аминофенола, 1,4-фенилендиамина). К 1—15 мл анилизируемого примерно 10^{-2} *М* раствора восстановителя добавляют концентрированную H_2SO_4 до получения 2 *М* концентрации этой кислоты, вводят каплю $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ *М* раствора ферроина и титруют раствором гексаминкобальта(III)-трикарбонатокобальтиата(III) до изменения окраски [233].

Титрант пригоден для определения неорганических восстановителей: иодидов, сульфидов, сульфитов, тиосульфатов, а также Ti^{3+} [234].

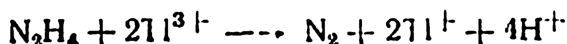
Амперометрическое титрование раствором этого окислителя предложено для определения иодидов, роданидов, тиосульфатов, гидразина, аскорбиновой кислоты и др. [235].

Сульфат таллия (III)



$$Tl^{3+} + 2e^- \longrightarrow Tl^+ \quad E_0 = 1,28 В$$

К пробе, содержащей 6,5—45 мг гидразина или его соли, добавляют 15—20 мл насыщенного раствора гидрокарбоната натрия, 1—2 мл 1%-ного раствора крахмала и 5 мл 0,05 *M* раствора иодида калия и титруют 0,1 *M* раствором сульфата таллия(III) [242]



$$N_2H_4 + 2Tl^{3+} \longrightarrow N_2 + 2Tl^+ + 4H^+$$

Избыток титранта выделяет иод из иодида калия, появление синей окраски указывает на окончание процесса.

1 мл 0,1 *M* раствора $Tl_2(SO_4)_3$ соответствует 3,2 мг гидразина.

Титр раствора устанавливают по стандартному раствору сульфата гидразина. При титровании появляется осадок TlI.

Аналогичным способом определяют гидрохинон [236].

Соли железа

СОЛИ ЖЕЛЕЗА (II)

Их используют для определения окислителей: Ce^{4+}, Tl^{3+}, нитрозосоединений и др. Эта группа методов получила название феррометрия.



$$Fe^{2+} - e^- \longrightarrow Fe^{3+} \quad E_0 = +0,77 В$$

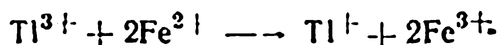
Растворы титрантов готовят на 0,1—0,25 *M* серной кислоте. Концентрация растворов под влиянием кислорода воздуха постепенно уменьшается. Хранение 0,2 *M* раствора титранта над небольшим количеством металлического кадмия ($\approx$10 г/л) стабилизирует раствор, его титр остается постоянным в течение нескольких месяцев [237].

Определение церия(IV). Подкисленные серной кислотой растворы солей Ce^{IV} (0,5—5 мг Ce^{IV}) титруют $4 \cdot 10^{-3}$ *M* раствором соли Мора. Индикатором служит N-фенилантраниловая кислота, из которой под влиянием Ce^{IV} образуется красно-коричневый продукт окисления. Окончание титрования замечают по исчезновению окраски [238].

1 мл $4 \cdot 10^{-3}$ *M* раствора соли Мора соответствует 0,56 мг Ce^{IV}.

Аналогичным способом определяют Sb^{V}, индикатор — тионин.

Определение таллия(III). К 5 мл раствора, содержащего 3—30 мг Tl^{3+}, добавляют 45 мл концентрированной H_3PO_4 и 0,5 мл 0,1%-ного раствора метиленового синего (индикатор). Жидкость титруют 0,05 *М* раствором сульфата железа(II) в 0,5 *М* серной кислоте до обесцвечивания [239]:

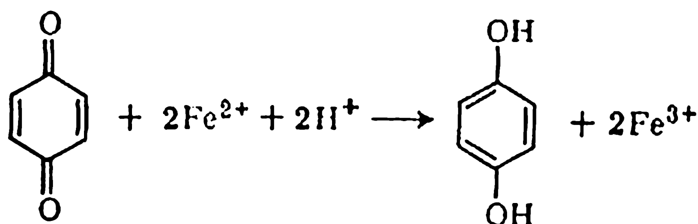


$$Tl^{3+} + 2Fe^{2+} \longrightarrow Tl^{+} + 2Fe^{3+}$$

1 мл 0,05 *М* раствора соли Fe^{2+} соответствует 5,1 г таллия.

Соли меди мешают определению.

Определение 1,4-бензохинона [240]. Раствор 1,4-бензохинона при pH=4,98 титруют раствором соли Мора:

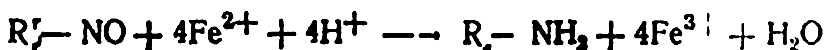


Индикатором служит метиленовый синий, к окончанию титрования голубая окраска исчезает.

В качестве индикатора пригоден также какотелин.

1 мл 0,1 *М* раствора соли Мора соответствует 5,4 мг 1,4-бензохинона.

Определение нитрозосоединений. Некоторые нитрозосоединения, например 1-нитрозо-2-нафтол, 2-нитрозо-1-нафтол, нитрозо-Р-соль, окрашивающие раствор в желтый цвет, восстанавливаются солями Fe^{2+} до соответствующих бесцветных аминосоединений [241]:

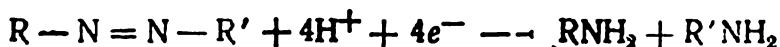


$$R-NO + 4Fe^{2+} + 4H^{+} \longrightarrow R-NH_2 + 4Fe^{3+} + H_2O$$

Во всех случаях титруют при комнатной температуре до обесцвечивания.

1 мл 0,1 *М* раствора соли Fe^{2+} соответствует 0,025 ммоля нитрозосоединения.

Определение красителей. В глицериновой среде соль Мора восстанавливает азокрасители до соответствующих аминов:



$$R-N=N-R' + 4H^{+} + 4e^{-} \longrightarrow RNH_2 + R'NH_2$$

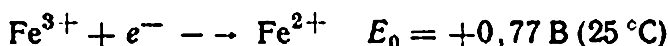
Титрант готовят растворением навески соли Мора

(0,1 моля) в возможно меньшем объеме воды и разбавлением 80%-ным глицерином до 1 л. Анализируемый краситель растворяют в диметилформамиде. Окончание титрования устанавливают потенциометрически [242].

В среде концентрированной фосфорной кислоты в присутствии CO_2 соли железа(II) восстанавливают метиленовый синий и тионин до лейкооснований [238].

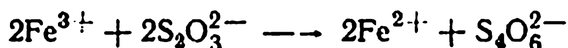
СОЛИ ЖЕЛЕЗА(III)

Для определения сильных восстановителей (ферриметрия) применяют $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$, $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot \times$ $\times 12H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.



$$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+} \quad E_0 = +0,77\ В\ (25\ ^\circ C)$$

Концентрацию растворов солей Fe^{3+} устанавливают титрованием раствором тиосульфата в присутствии роданида:



$$2Fe^{3+} + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}$$

Концентрация подкисленных растворов солей Fe^{3+} сохраняется неизменной в течение длительного времени, что оказывается несомненным достоинством ферриметрии.

Определение титана(III). Исследуемый подкисленный раствор (10—20 мл, 5—50 мг Ti^{IV}) пропускают через редуктор с амальгамой цинка, где Ti^{IV} восстанавливается до Ti^{III}. К полученному раствору добавляют роданид аммония и титруют раствором соли Fe^{3+} до появления розовой окраски [243].

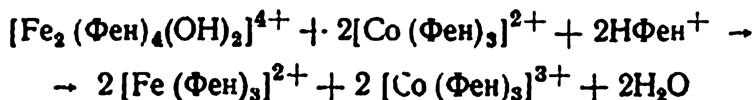


$$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \longrightarrow Ti^{3+} + H_2O \quad E_0 = +0,1\ В$$

1 мл 0,1 *М* раствора Fe^{3+} соответствует 4,79 мг титана.

Аналогично восстанавливают Mo^{VI} до Mo^{III} амальгамой свинца и затем амперометрически титруют раствором $FeCl_3$ до Mo^V [226].

Определение кобальта. При pH=3 хлорид железа (III) количественно окисляет Co^{2+} до Co^{3+}. Для стабилизации неустойчивого Co^{3+} его переводят в комплексные ионы, добавляя избыток 2,2'-дипиридила или 1,10-фенантролина (Фен):



$$[Fe_2(Фен)_4(OH)_2]^{4+} + 2[Co(Фен)_3]^{2+} + 2HФен^+ \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2[Fe(Фен)_3]^{2+} + 2[Co(Фен)_3]^{3+} + 2H_2O$$

Метод пригоден для потенциометрического определения малых количеств кобальта в присутствии других катионов (титрование 10^{-2}—10^{-3} *М* растворами $FeCl_3$) [226].

1 мл 10^{-3} *М* раствора $FeCl_3$ соответствует 0,059 мг кобальта.

Определение аскорбиновой кислоты. Навеску анализируемого объекта, содержащую 10—100 мг аскорбиновой кислоты, растворяют в 5 мл 2 *М* соляной кислоты и разбавляют водой до 100 мл. Титруют 0,1 *М* раствором $FeCl_3$ до появления медленно исчезающей бледно-желтой окраски. Нагревают до 60 °С, прибавляют 1 мл 0,5 *М* раствора роданида калия и титруют до появления оранжево-желтой окраски. В этом определении роданид можно заменить сульфосалициловой кислотой [226].

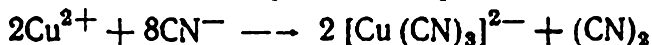
1 мл 0,1 *М* раствора $FeCl_3$ соответствует 8,81 мг аскорбиновой кислоты.

В заключение этого раздела необходимо добавить, что растворы $FeCl_3$ используют для титрования фторидов. Индикаторами служат 3-моноалкиловые эфиры 6-нитрозорезорцина и резацетофеноноксим. Избыточная капля раствора $FeCl_3$ вызывает появление красной или фиолетовой окраски.

Соединения меди

СУЛЬФАТ МЕДИ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Определение цианидов. Анализируемый раствор цианида (5—10 мл) подщелачивают, добавляют каплю пиридина, 2—4 мл 10%-ного раствора KSCN и 1—2 мл хлороформа. Титруют при взбалтывании 0,01 *М* раствором $CuSO_4$. Сначала протекает реакция



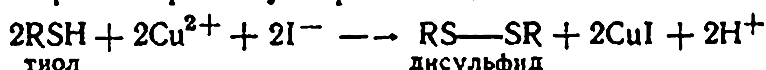
$$2Cu^{2+} + 8CN^- \longrightarrow 2\,[Cu(CN)_3]^{2-} + (CN)_2$$

по окончании которой образуется $[CuPy_2](SCN)_2$, растворимый в хлороформе (появление желто-зеленой окраски).

1 мл 10^{-2} *М* раствора $CuSO_4$ соответствует 1,04 мг CN^-.

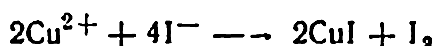
Способ позволяет определять 0,7—7 мг цианида в пробе [244]. Недостатком является возможное одновременное протекание реакции по другим уравнениям, в частности с образованием $[Cu(CN)_2]^-$ и $[Cu(CN)_4]^{3-}$.

Определение тиолов. К 25 мл водного раствора, содержащего 0,1—0,3 ммоля тиола, прибавляют 1 г иодида калия, 1 мл 1%-ного раствора крахмала и титруют $2 \cdot 10^{-2}$ *М* раствором сульфата меди:



$$\underset{\text{тиол}}{2RSH} + 2Cu^{2+} + 2I^- \longrightarrow \underset{\text{дисульфид}}{RS{-}SR} + 2CuI + 2H^+$$

Избыток титранта реагирует с иодидом калия, вызывая появление синей окраски крахмала:

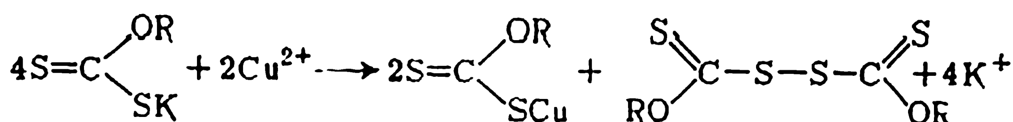


$$2Cu^{2+} + 4I^- \longrightarrow 2CuI + I_2$$

1 мл $2 \cdot 10^{-2}$ *М* раствора сульфата меди соответствует $2 \cdot 10^{-2}$ ммоля тиола.

Способ применен для определения 2-меркаптоэтанола (монотиогликоля), 1-бутилмеркаптана, тиофенола, 4-хлортиофенола, 2-тионафтола и др. [244].

Определение ксантогенатов. К 20—50 мл анализируемой (сточной) воды, содержащей 10^{-2}—$5 \cdot 10^{-4}$ *М* ксантогената, прибавляют 1 мл 10%-ного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и титруют при взбалтывании 10^{-2} *М* раствором сульфата меди. При титровании выпадает желтый осадок:



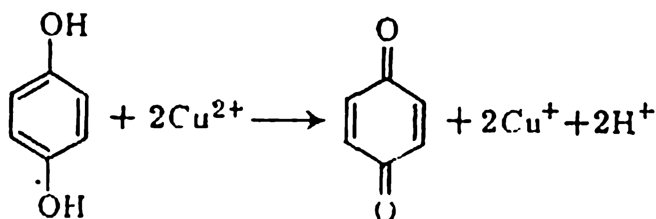


$R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$

Избыточная капля титранта образует с $K_4[Fe(CN)_6]$ буро-красный осадок $Cu_2[Fe(CN)_6]$. Условия наблюдения за изменением окраски улучшаются в присутствии электролитов—NH_4Cl, $Al_2(SO_4)_3$ и др., способствующих коагуляции осадка [245].

1 мл 10^{-2} *М* раствора $CuSO_4$ соответствует $2 \cdot 10^{-2}$ ммоля ксантогената.

Определение гидрохинона. Определение основано на окислительно-восстановительной реакции



К 10 мл анализируемого раствора, содержащим 10—50 мг гидрохинона, добавляют 0,1 г роданида аммония (для осаждения Cu^+), 0,01—0,03 г KI, 0,5 г ацетата натрия, 0,5 мл 1%-ного раствора крахмала и титруют 0,1 *М* раствором $CuSO_4$ при взбалтывании до появления синей окраски [246].

1 мл 0,1 *М* раствора $CuSO_4$ соответствует 5,5 мг гидрохинона.

Титрование раствором $CuSO_4$ предложено для определения сульфита, тиосульфата, олова (II) [247], а также азокрасителей [248] и 8-гидроксихинолина [249].

КУПРИТРИГИДРОКСИГЛУТАРАТ

Прямое титрование щелочного раствора купритригидроксиглутарата анализируемым раствором рекомендуется для определения редуцирующих сахаров (глюкозы, фруктозы, галактозы, маннозы, ксилозы). Титрант готовят смешиванием следующих растворов в равных объемах непосредственно перед определением.

Раствор 1. Растворяют в воде 10,000 г чистого препарата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, добавляют 0,04 г метиленового синего и разбавляют водой в мерной колбе до 1000 мл.

Раствор 2. Растворяют в воде 32 г тригидроксиглутаровой кислоты $HOOC(CHOH)_3COOH$, 90 г едкого натра и 4 г гексацианоферрата(II) и разбавляют водой в мерной колбе до 1000 мл.

Отмеренный объем титранта (10 мл) нагревают на паровой бане и титруют анализируемым раствором сахара до перехода синей окраски в фиолетовую и затем в желтую.

Как и при титровании раствором Фелинга, процесс основан на восстановлении Cu^{2+} до Cu_2O. Отличительная особенность метода с применением купритригидроксиглутарата — строгая обратная зависимость между концентрацией сахара в растворе и его объемом, расходуемым на титрование.

Содержание сахара *x* (в мг) в растворе вычисляют по формуле

$$x = K/V$$

где *K* — титр 10 мл раствора медного комплекса по сахару, мг, *V* — объем раствора сахара, израсходованного на титрование, мл

Значения *K* для разных сахаров различны. Например, для глюкозы в принятых условиях *K* равен 6,05 мг, для

фруктозы — 6,21 мг, для галактозы — 6,89 мг, для маннозы — 6,34 мг. Эти значения находят титрованием стандартными растворами сахаров [290].

ДИПЕРИОДАТОКУПРАТ КАЛИЯ

В известных условиях ионы Cu^{II} могут быть окислены до неустойчивого Cu^{III}. Однако, связывая Cu^{III} в комплекс, удается стабилизировать это состояние. Стабилизирующую роль играют ионы периодата. Для получения дипериодатокупрата калия растворяют 0,125 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 0,23 г KIO_4, 0,14 г $K_2S_2O_8$ и 0,8 г KOH в 30 мл воды и кипятят до получения прозрачного коричневого раствора. Кипячение разрушает избыток персульфата. После охлаждения разбавляют водой до 50 мл, получают 10^{-2} *M* раствор $K_7[Cu(IO_6)_2]$ [251].

Дипериодатокупрат проявляет сильные окислительные свойства в щелочной среде. *E* для $[Cu(IO_6)_2]^{7-}/Cu^{II}$ равен +1,1 В при pH=8 и +0,7 В при pH=12. Окислительное действие проявляют и ионы периодата и возможный остаток персульфата, что следует отнести к недостаткам метода.

Раствор реагента стандартизуют титрованием раствора глюкозы в щелочной среде (глюкоза : дипериодатокупрат = 1 : 8). Окончание титрования замечают по появлению желтой или коричневой окраски от избыточной капли титранта.

Определение тиосульфата и цианида. К 0,5 мл анализируемого раствора тиосульфата (или цианида) добавляют 5 мл 10%-ного раствора KOH* и титруют до появления желтой окраски:



$$S_2O_3^{2-} + 8Cu^{3+} + 10OH^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + 8Cu^{2+} + 5H_2O$$



$$CN^- + 10Cu^{3+} + 12OH^- \longrightarrow CO_3^{2-} + NO_3^- + 10Cu^{2+} + 6H_2O$$

1 мл 10^{-2} *M* раствора $K_7[Cu(IO_6)_2]$ соответствует 0,14 мг $S_2O_3^{2-}$ или 0,026 мг CN^-. Присутствие Cl^-, Br^- и I^- не мешает определению цианидов.

Титрант применяют для определения AsO_2^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, редуцирующих сахаров, аминокислот; точность этих определений невысока [251].

---

* Применение NaOH вызывает осаждение $Na_7[Cu(IO_6)_2]$.

Соединения ртути

В качестве титрантов применяют три группы соединений ртути: соли ртути (I), соли ртути (II), ртутьорганические соединения.

СОЛИ РТУТИ(I)

Из солей ртути(I) широко используют только легкорастворимый меркуронитрат.

Различают два направления в применении меркуронитрата для титриметрического анализа.

Меркурометрия — группа определений, основанная на образовании малорастворимых солей типа Hg_2X_2, где X — хлорид, бромид или иодид. Эти хорошо известные определения здесь не рассматриваются.

Меркуроредуктометрия — группа определений, в которых используют восстановительную способность меркуронитрата



$$Hg_2^{2+} - 2e^- \longrightarrow 2Hg^{2+} \quad E_0 = +0{,}92\,В$$

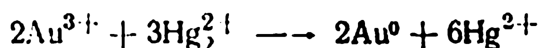
Для приготовления 0,05 *М* раствора около 30 г $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 1 л 0,5 *М* азотной кислоты. Для удаления оксидов азота необходимо кипятить 2—3 ч и после охлаждения фильтровать.

Концентрацию раствора устанавливают титрованием стандартного раствора чистых железоаммонийных квасцов по методике, описанной ниже при определении железа. Концентрацию устанавливают также иодометрически. Из бюретки вводят в колбу определенный объем $2 \cdot 10^{-2}$ *М* раствора $K_2Cr_2O_7$ или KIO_3 (30,0 мл), добавляют 5 мл 5 *М* серной кислоты, разбавляют водой до 50—60 мл, вводят по 15 мл 10%-ного раствора иодида калия и 40%-ного раствора роданида аммония. Выделившийся иод титруют устанавливаемым раствором $Hg_2(NO_3)_2$ до слабо-желтой окраски. Далее медленно заканчивают титрование в присутствии крахмала.

Концентрация титрованного раствора меркуронитрата не изменяется в течение длительного времени (6—9 месяцев). В стабилизации раствора введением металлической ртути нет необходимости [252]. По стабильности меркуронитрат превосходит растворы других восстановителей — это очень важная положительная особенность меркуроредуктометрии.

Растворы сильных окислителей (Au^{3+}, Ce^{4+}, MnO_4^- и др.) непосредственно титруют раствором $Hg_2(NO_3)_2$ для ускорения протекания реакции иногда вводят в качестве катализатора небольшие количества $AuCl_3$.

Определение золота. Потенциометрическое титрование проводят 0,1—0,02 *М* раствором меркуронитрата в среде 0,05 *М* по серной кислоте:

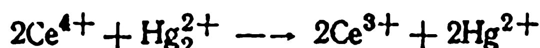


$$2Au^{3+} + 3Hg_2^{2+} \longrightarrow 2Au^0 + 6Hg^{2+}$$

1 мл 0,05 *М* раствора меркуронитрата соответствует 6,57 мг золота.

Можно определять по 4 мг Au^{3+} в 10—20 мл раствора. Присутствие HNO_3, AgCl, Pb^{2+}, Cu^{2+} не мешает определению [252].

Определение церия. Церий (IV) взаимодействует с меркуронитратом по уравнению:



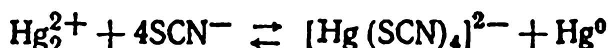
$$2Ce^{4+} + Hg_2^{2+} \longrightarrow 2Ce^{3+} + 2Hg^{2+}$$

К 20—30 мл раствора, содержащим 25 мг и более CeO_2, добавляют серную кислоту (раствор должен быть 0,5—2,5 *М* по H_2SO_4), 0,01 мл 10^{-2} *М* раствора $AuCl_3$ (катализатор) и 3 капли 0,005 *М* раствора N-фенилантраниловой кислоты (индикатор). Титруют 0,05 *М* раствором меркуронитрата до перехода фиолетовой окраски в светло-зеленую.

1 мл 0,05 *М* раствора соли Hg_2^{2+} соответствует 14 мг церия.

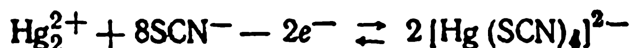
Возможно также потенциометрическое определение Ce^{IV} [252].

Для определения менее сильных окислителей, например Fe^{3+}, Cu^{2+} и др., не восстанавливаемых непосредственно меркуронитратом, в раствор вводят роданид:



$$Hg_2^{2+} + 4SCN^- \rightleftarrows [Hg(SCN)_4]^{2-} + Hg^0$$

и собственно восстановителем является Hg^0; суммарный процесс:



$$Hg_2^{2+} + 8SCN^- - 2e^- \rightleftarrows 2[Hg(SCN)_4]^{2-}$$

Благодаря образованию стабильного комплексного иона равновесие смещено вправо. Реальный окислительно-восстановительный потенциал снижается до +0,12 В в 1 *М* растворе роданида. Восстановительная способ-

ность роданида не проявляется при содержании сильных кислот ниже 1,5—2 *М*.

Определение железа (III). Железо (III) взаимодействует с меркуронитратом по уравнению:



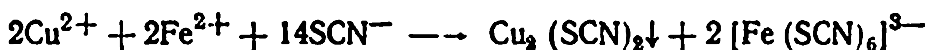
$$2[Fe(SCN)_6]^{3-} + Hg_2^{2+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + 2[Hg(SCN)_4]^{2-} + 4SCN^-$$

Отмеренный объем азотнокислого анализируемого раствора смешивают с 10 мл 40%-ного раствора роданида аммония и с 50 мл 0,5 *М* HNO_3. Титруют раствором меркуронитрата. Цвет раствора изменяется от красного до оранжевого, после дальнейшего медленного добавления каждой капли титранта взбалтывают и титруют до полного обесцвечивания.

1 мл 0,05 *М* раствора $Hg_2(NO_3)_2$ соответствует 5,58 мг Fe^{3+}.

Определению мешают Tl^{3+}, Bi^{III}, Mo^{VI}, Se^{IV}, F^-, $C_2O_4^{2-}$, $P_2O_7^{4-}$, Cu^{2+} окислители и восстановители. Метод применяют для определения железа в золе углей, силикатах, рудах [252, 253].

Определение меди. Соли меди восстанавливают солями железа (II) в присутствии роданида:



$$2Cu^{2+} + 2Fe^{2+} + 14SCN^- \longrightarrow Cu_2(SCN)_2\downarrow + 2[Fe(SCN)_6]^{3-}$$

К 20 мл приблизительно 0,1 *М* анализируемого раствора соли меди ($CuSO_4$) прибавляют избыток раствора соли Мора (25 мл 0,1 *М* раствора) и 10 мл 40%-ного раствора роданида аммония.

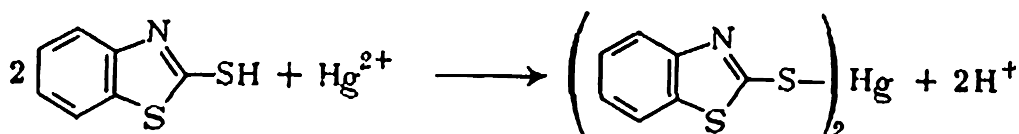
После подкисления азотной кислотой титруют образовавшееся железо (III) раствором меркуронитрата [269].

Меркуронитрат применен также для определения $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, IO_3^-, VO_3^-, Pu^{4+} [252, 253].

СОЛИ РТУТИ (II)

В качестве титрантов применяют растворы следующих солей ртути (II): $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$, $Hg(ClO_4)_2$, $HgCl_2$. Соли ртути (кроме $HgCl_2$) служат, главным образом, для определения солей галогеноводородных кислот. Эти методы хорошо известны. В гл. III, посвященной индикаторам, рассматриваются данные о новых индикаторах для меркуриметрических определений галогенид-ионов.

Определение каптакса (2-меркаптобензтиазола). Пробу, содержащую 0,01—0,02 г каптакса, растворяют в 15 мл хлороформа, добавляют дифенилкарбазон (индикатор) и титруют при взбалтывании 10^{-3}—$5 \cdot 10^{-4}$ *М* раствором $Hg(NO_3)_2$ до перехода желтой окраски в фиолетовую



1 мл 10^{-3} *М* раствора $Hg(NO_3)_2$ соответствует 0,334 мг каптакса.

Описаны аналогичные методы определения тиоселенкарбазонов, циануровой кислоты, меламина, тиокарбамида, тиогликолевой кислоты, пропантиолов, барбитуровой кислоты, SO_3^{2-} и др. [255—259].

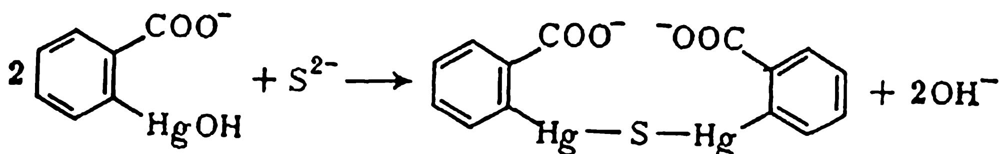
РТУТЬОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Титрантами служат также некоторые ртутьорганические соединения, главным образом для количественного определения серусодержащих веществ.

2-Гидроксимеркурбензойная кислота

Для приготовления 0,05 *М* раствора кислоты 16,93 г препарата растворяют в 100 мл 0,1 *М* раствора NaOH и разбавляют водой до 1 л. Титр раствора не изменяется в течение года. Титрант предложен для определения сульфидов и некоторых других серусодержащих соединений.

Определение сульфидов. Сульфиды взаимодействуют с 2-гидроксимеркурбензойной кислотой по уравнению



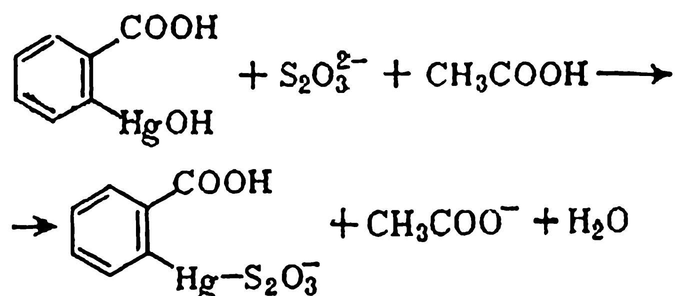
Навеску исследуемого вещества растворяют в воде, добавляют 5 мл 1 *М* раствора NaOH и воду до 100 мл. В качестве индикатора прибавляют 1 мл 0,02%-ного ра-

створа тиофлуоресценна в 1 *М* растворе NH_4OH и титруют раствором 2-гидроксимеркурбензойной кислоты. Сначала жидкость имеет синюю окраску, исчезающую в точке стехиометричности [260]. Индикатором может служить также 0,1%-ный раствор дитизона в этаноле; переход окраски — от желтой в красную [260].

1 мл 0,05 *М* раствора 2-гидроксимеркурбензойной кислоты соответствует 0,80 мг S^{2-}.

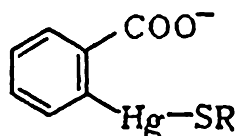
Реагент не взаимодействует с сульфитами, роданидами, хлоридами.

Определение тиосульфата. Разбавляют 10 мл анализируемого приблизительно 0,05—0,1 *М* раствора тиосульфата водой до 80 мл, вводят 20 мл ацетатного буферного раствора (pH≈5), 1 мл 0,2%-ного раствора дифенилкарбазона и титруют 0,05 *М* раствором 2-гидроксимеркурбензойной кислоты до появления устойчивой синей окраски [260]:



1 мл 0,05 *М* раствора титранта соответствует 5,60 мг $S_2O_3^{2-}$.

Определение тиолов. Тиолы RSH взаимодействуют с титрантом с образованием



Для определения, например, цистеина поступают следующим образом. Навеску, содержащую не менее 3 мг цистеина, растворяют в воде, добавляют 5 мл 1 *М* раствора NaOH и 0,2 мл 0,1%-ного этанольного раствора дитизона. Разбавляют водой до 100 мл и титруют 0,05 *М* раствором 2-гидроксимеркурбензойной кислоты до перехода желтой окраски в пурпурную [260].

1 мл 0,05 *М* раствора титранта соответствует 6,06 мг цистеина.

4-Диметиламинофенилмеркурацетат, 4-диэтиламинофенилмеркурацетат

Титрантами служат 0,005—0,01 *М* растворы этих соединений в этаноле или в его смеси с водой. Раствор стандартизуют по титрованному раствору дигидрата 8-меркаптохинолината натрия. Концентрация растворов не изменяется в течение 2 месяцев [261]

Определение тиолов. Навеску 10—20 мг тиола растворяют в нескольких каплях 0,1 *М* раствора NaOH, добавляют 10 мл воды, 10 мл аммиачно-ацетатного буферного раствора (pH=8,5—9,5) и 10 мл бензола. Вводят несколько капель 0,2%-ного этанольного раствора дифенилкарбазона (индикатор) и титруют при взбалтывании раствором 4-диметил- или 4-диэтиламинофенилмеркурацетата до появления не исчезающего фиолетового окрашивания слоя бензола·



$$RHgOOCCH_3 + R'SH \longrightarrow RHgSR' + CH_3COOH$$

1 мл 0,01 *М* раствора титранта соответствует 0,01 ммоля тиола.

Таким способом определяют цистеин, 6-меркаптопурин, диэтилдитиофосфаты и др [261, 262]

Трис(меркурацетат)анилин

К 10 мл чистого анилина прибавляют 90 мл этанола; 20 мл этого раствора и 125 мл 0,5 *М* раствора $Hg(OOCCH_3)_2$ в 0,2 *М* уксусной кислоте кипятят 1,5 ч Разбавляют водой до 500 мл и добавляют 5 мл 80%-ной уксусной кислоты. Сливают с нерастворимых побочных продуктов и разбавляют водой до 1000 мл (получается $\approx$0,1 *М* раствор титранта). Его титр устанавливают по навескам тиокарбамида или его замещенных. При хранении в склянке из темного стекла титр этого раствора не изменяется в течение 1 месяца

Титрант предложен для определения тиокарбамида и его замещенных (тиосемикарбазид, фенилтиокарбамид, 2-нафтилтиокарбамид и др).

К раствору 0,1—1 г тиокарбамида прибавляют 5 мл 2 *М* $HClO_4$, 0,5 мл 0,05%-ного раствора 4-диметиламинобензилиденроданина в этаноле (индикатор) и разбавляют этанолом до 50 мл. Титруют раствором трис(меркурацетат)анилина до перехода бледно-желтой окраски в фиолетовую [260].

Заменить этот титрант раствором нитрата ртути можно только при определении тиокарбамида. Замещенные тиокарбамида под влиянием $Hg(NO_3)_2$ разлагаются с образованием HgS.

N-галогенированные имиды и амины

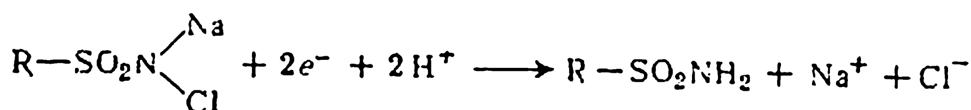
Соединения рассматриваемого типа содержат в своем составе группы =NX (N-галогенированные имиды) или —N(X)Y (N-галогенированные амины), где X — атом галогена, Y — атом галогена, водорода или натрия. Эти соединения являются довольно сильными окислителями.

Главные представители этой группы титрантов — хлорамины и N-бромсукцинимин [263].

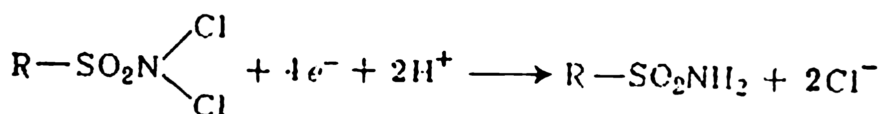
ХЛОРАМИНЫ

Обычно применяют хлорамин Б — натриевую соль бензолсульфохлорамида (13,2% активного хлора), хлорамин Т — натриевую соль 4-толуолсульфохлорамида (12,8% активного хлора); дихлорамин Т — 4-толуолсульфодихлорамид (29,2% активного хлора).

Эти титранты реагируют по схемам



$$R{-}SO_2N(Na)(Cl) + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow R{-}SO_2NH_2 + Na^+ + Cl^-$$



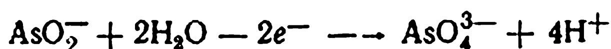
$$R{-}SO_2NCl_2 + 4e^- + 2H^+ \longrightarrow R{-}SO_2NH_2 + 2Cl^-$$

Наиболее часто применяют хлорамин Т, препарат которого получают в довольно чистом виде, поэтому он служит не только как титрант, но и как окислительно-восстановительный первичный стандарт. Редокс-потенциал хлорамина Т в 0,5 *М* растворе серной кислоты равен +1,52 В, в нейтральном растворе +0,90 В.

Концентрация растворов хлорамина Т может быть установлена титрованием раствора арсенита натрия.

К 50 мл 0,05 *М* раствора арсенита натрия* добавляют 40 мл 10 *М* раствора HCl, 20 мл 1 *М* раствора KBr и около 90 мл воды. Титруют 0,05—0,1 *М* раствором хлорамина Т, перед окончанием процесса вводят 0,1 мл 0,1%-ного водного раствора *n*-розанилина и титруют медленно, по каплям до перехода желтой окраски в пурпурную (бромирование индикатора) [263].

В другом варианте смешивают 50 мл 0,05 *М* раствора арсенита с 100 мл 1 *М* раствора $NaHCO_3$ и 10 мл 0,1 *М* раствора KI и титруют устанавливаемым раствором хлорамина Т в присутствии крахмала до появления устойчивой голубой окраски.



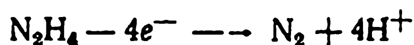
$$AsO_2^- + 2H_2O - 2e^- \longrightarrow AsO_4^{3-} + 4H^+$$

Концентрация раствора хлорамина Т сохраняется 2—3 месяца. В этом заключается одна из положительных сторон применения хлорамина и аналогичных соединений. Даже 4-часовое нагревание при 50 °С уменьшает концентрацию 0,05 *М* раствора хлорамина Т только на 0,25% [265]

Растворы хлорамина Т применяют для определения восстановителей, например As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Fe^{2+}, гипофосфита, ферроцианида, аскорбиновой кислоты, Tl^+ [302], тиокарбамида, глюкозы, индигокармина. Эти методы называют хлораминометрией [263, 264].

Определение арсенита, а также Sb^{III} не отличается от описанного выше способа установки концентрации раствора хлорамина.

Определение гидразина. К 10 мл приблизительно 0,1 *М* раствора гидразина или его соли добавляют раствор из 0,5 г $NaHCO_3$ в 15 мл воды, кристаллик KI и крахмал. Жидкость медленно титруют 0,05 *М* раствором хлорамина Т до появления устойчивой голубой окраски:



$$N_2H_4 - 4e^- \longrightarrow N_2 + 4H^+$$

1 мл 0,05 *М* раствора хлорамина соответствует 0,80 мг гидразина.

Аналогичным способом определяют замещенные гидразина, например семикарбазид, фенилгидразин, 2,4-динитрофенилгидразин и др. [266].

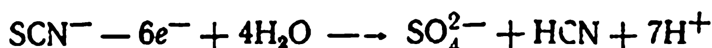
---

* Растворяют 9,891 г As_2O_3 в 10%-ном растворе NaOH, подкисляют до pH = 1,2 и добавляют воду до 1000 мл

Определение железа. Смешивают 25 мл раствора, содержащего 0,1—0,2 г Fe^{II}, с 2 мл серной кислоты (1 : 4) и 10 мл 0,1 *М* раствора NaF (для связывания Fe^{III}, образующегося при титровании). Нагревают до 40 °С, вводят в качестве индикатора несколько капель 0,2%-ного раствора индигокармина и титруют 0,05 *М* раствором хлорамина до перехода синей окраски в зеленую [264].

1 мл 0,05 *М* раствора хлорамина соответствует 5,58 мг железа.

Определение роданида. Смешивают 5 мл анализируемого раствора с равным объемом 20%-ного раствора ацетата натрия, 1 мл 1 *М* раствора KBr и 1 мл четыреххлористого углерода. Титруют при взбалтывании 0,05 *М* раствором хлорамина Т или дихлорамина Т до появления бледно-желтой окраски органического слоя [267]:

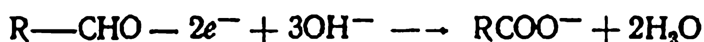


$$SCN^- - 6e^- + 4H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + HCN + 7H^+$$

1 мл 0,05 *М* раствора хлорамина соответствует 0,968 мг SCN^-.

Определение альдегидов. Хлорамин проявляет окислительное действие и в щелочных средах, например при титровании альдегидов. Смешивают 25 мл анализируемого раствора, содержащего не более 0,25 г формальдегида или ацетальдегида, с 25 мл 10%-ного раствора NaOH, добавляют несколько капель 0,2%-ного раствора индигокармина и титруют 0,05 *М* раствором хлорамина Т до изменения окраски [264].

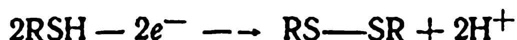
Альдегиды при этом окисляются до соответствующих кислот:



$$R{-}CHO - 2e^- + 3OH^- \longrightarrow RCOO^- + 2H_2O$$

1 мл 0,05 *М* раствора хлорамина соответствует 4,0 мг формальдегида или 4,65 мг ацетальдегида.

Определение меркаптанов. Пробу, содержащую 0,1—1 м*М* меркаптана, растворяют в 30—50 мл воды, добавляют 0,1 г KI и 1 мл 1%-ного раствора крахмала. Титруют $2 \cdot 10^{-2}$ *М* раствором хлорамина Т или хлорамина Б до появления устойчивой голубой окраски [268]:



$$2RSH - 2e^- \longrightarrow RS{-}SR + 2H^+$$

Аналогичным способом определяют алкилксантогенаты R—OCSSNa, тиогликолевую кислоту $HSCH_2COOH$, метионин [269].

Определение аскорбиновой кислоты. Водный раствор, содержащий 50—500 мг аскорбиновой кислоты, смешивают с 20 мл 2 *М* раствора ацетата натрия, добавляют 1 г бромида калия, разбавляют водой до 100 мл и титруют 0,05 *М* раствором хлорамина Т. В качестве индикатора применяют вариаминовый синий (окрашивание бесцветного раствора в синий цвет). Индикатором может служить какотелин — переход красной окраски в желтую [270].

1 мл 0,05 *М* раствора хлорамина соответствует 8,8 мг аскорбиновой кислоты.

При титровании растворами хлораминов кроме указанных выше индикаторов применяют *о*-дианизидин, амарант, 4-этоксихризоидин, метиловый оранжевый, метиловый красный, тартразин, риванол, трипафлавин и др. [226, 271].

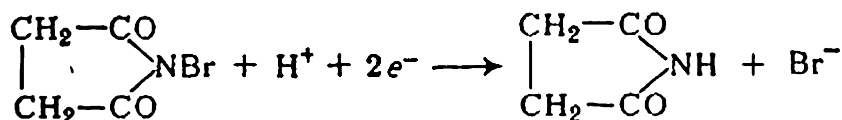
Возможно потенциометрическое [226, 314] и амперометрическое титрование восстановителей растворами хлораминов [226, 271].

БРОМАМИНЫ

Предложены бромистые аналоги хлораминов — бромамин Т [317] и дибромамин Т [318], а также серебряная соль хлорамина Т [319] Эти реагенты рекомендуют для определения некоторых восстановителей (As^{3+}, Sb^{3+}, Fe^{2+}, Tl^{+}, I^{-}), гидразина, аскорбиновой кислоты, тиокарбамида и др Бромзамещенные не имеют существенных преимуществ перед хлораминами.

N БРОМСУКЦИНИМИД

Это сильный окислитель:



$E = +1{,}16$В (в кислой среде), $E = +0{,}82$В (в щелочной среде)

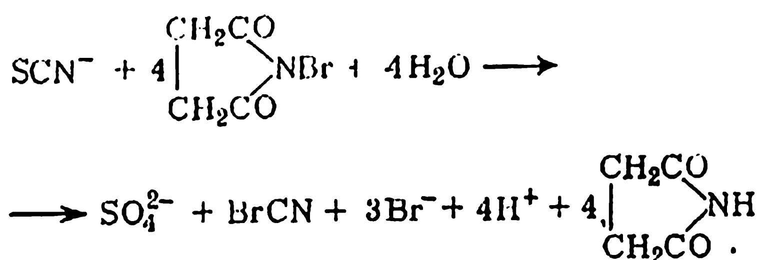
Титрованный раствор готовят из навески препарата. Стандартизацию раствора проводят титрованием раствора арсенита натрия (см. ниже). Титр 10^{-2} *М* раствора N-бромсукцинимида сохраняется 2—3 дня [275].

Реагент применяют для титриметрического определения Ti^{3+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, AsO , S^{2-}, I^{-}, SCN^{-}, гидразина

[276], гидрохинона, тиокарбамида и его замещенных, тиогликолевой кислоты, глутатиона, аллилового спирта, аллиламина и других аллильных соединений [276—281].

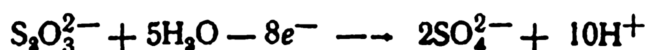
При титровании растворами N-бромсукцинимида рекомендуются следующие цветные индикаторы: метиловый красный (красная — бесцветная), бордо красный (красная — желтая или бесцветная), эриохром черный Т (фиолетовая — желтая).

Определение роданида. Смешивают 5 мл анализируемого раствора с 5 мл 5%-ного раствора $NaHCO_3$ и 0,2 мл 0,05%-ного раствора бордо красного и титруют 10^{-2} *М* раствором N-бромсукцинимида до перехода красной окраски индикатора в желтую [282].



1 мл 10^{-2} *М* раствора титранта соответствует 0,145 мг SCN^-.

Бордо красный применяют в качестве индикатора также при титровании тиосульфата [283]:



Определение тиокарбамида и тиоацетамида. N-Бромсукцинимид окисляет тиокарбамид в гидрокарбонатной среде до сульфата:



Смешивают 1 мл анализируемого раствора с 10 мл насыщенного раствора $NaHCO_3$, добавляют 2 капли 0,05%-ного раствора бордо красного и титруют 0,05 *М* раствором N-бромсукцинимида до перехода красной окраски в желтую

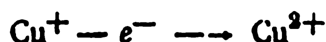
Таким же способом титруют тиоацетамид:



1 мл 0,05 *М* раствора титранта соответствует 0,95 мг тиокарбамида или 0,938 мг тиоацетамида.

Способ позволяет определять 0,3—5 мг указанных веществ [284].

Определение меди. Исследуемый раствор, содержащий 5—20 мг Cu^{+}, смешивают с равным объемом 20%-ного раствора HCl, добавляют несколько капель метилового красного и титруют 10^{-2} *М* раствором N-бромсукцинимида до исчезновения красной окраски:



$$Cu^{+} - e^{-} \longrightarrow Cu^{2+}$$

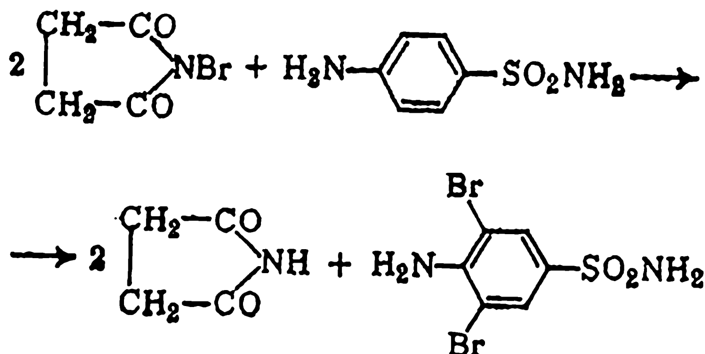
1 мл 10^{-2} *М* раствора N-бромсукцинимида соответствует 1,271 мг меди.

Для определения солей Cu^{2+} необходимо их предварительное восстановление до Cu^{+}. К раствору, содержащему 5—20 мг Cu^{2+}, добавляют 10%-ный раствор Na_2CO_3 небольшими порциями до прекращения выделения пузырьков CO_2. Жидкость нагревают до кипения и по каплям прибавляют насыщенный раствор глюкозы до исчезновения синей окраски и продолжают кипячение еще 2 мин. Выпавший осадок Cu_2O отфильтровывают, промывают водой и растворяют в 5 мл концентрированного раствора HCl, добавляют 20 мл воды. После введения метилового красного титруют 10^{-2} *М* раствором N-бромсукцинимида [285].

Определение аскорбиновой кислоты. К отмеренному объему анализируемого раствора добавляют уксусную кислоту, иодид калия и крахмал. Титруют раствором N-бромсукцинимида, который окисляет аскорбиновую кислоту до дегидроаскорбиновой кислоты. Избыточная капля титранта окисляет иодид с выделением иода, что замечают по появлению синей окраски крахмала [286].

1 мл 0,10 *М* раствора N-бромсукцинимида соответствует 17,6 мг аскорбиновой кислоты

Определение сульфаниламида основано на бромирующем действии титранта в кислой среде:



К раствору, содержащему 1—10 мг сульфаниламида, добавляют соляную кислоту и раствор метилового красного; титруют до обесцвечивания [287].

1 мл 10^{-2} *М* раствора N-бромсукцинимида соответствует 0,43 мг сульфаниламида.

Аналогичным способом определяют N-ацетилсульфаниламид и сульфагуанидин, а также анилин, 4-нитроанилин, 4-аминобензойную кислоту, антраниловую кислоту, 4-анизидин, сульфаниловую кислоту, 4-аминосалициловую кислоту.

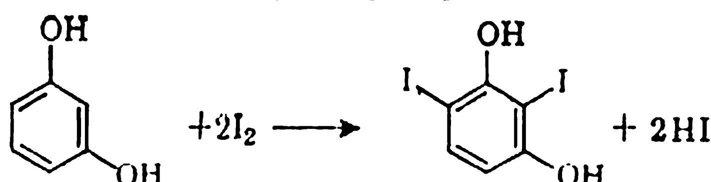
Определение резорцина. К 1 мл слабокислого анализируемого раствора, содержащего 0,05—1 мг резорцина, добавляют 1 мл 5%-ного раствора KI, 0,5 мл раствора крахмала и титруют 10^{-2} *М* раствором N-бромсукцинимида до появления голубой окраски, не исчезающей 30 с [288].

Сначала титрант взаимодействует с иодидом:



$$2I^- - 2e^- \longrightarrow I_2$$

выделившийся иод иодирует резорцин:



по окончании этого процесса избыток иода вызывает устойчивую голубую окраску индикатора. Шестикратное количество фенола не мешает определению резорцина.

1 мл 0,01 *М* раствора N-бромсукцинимида соответствует 0,368 мг резорцина.

Описано много способов определения органических веществ (фенолов, ароматических аминов, аминокислот и др.), основанных на их окислении N-бромсукцинимидом с последующим иодометрическим титрованием избытка окислителя [263].

В качестве титрантов-окислителей применяют и другие N-галогенированные амиды и имиды [263, 272, 289—291], например N-хлорацетамид, N-хлоризотанимид, N-хлорбензамид, N-хлорфталимид и др.

Красители

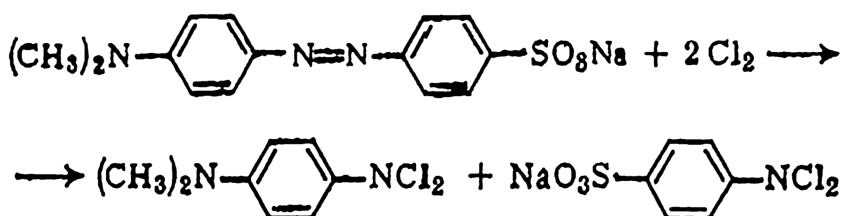
Особую группу реагентов для окислительно-восстановительного титрования составляют красители. Неко-

торые из них ведут себя как восстановители, например индигокармин, другие — как окислители, например индофенолы и, наконец, азокрасители, например метиловый оранжевый, реагируют и с окислителями, и с восстановителями. Концентрация титранта может быть малой (10^{-3} *М* и меньше), однако и в этом случае раствор окрашен довольно интенсивно. Применение *красителей позволяет обходиться без специальных индикаторов*, роль последних играет небольшой избыток раствора самого титранта

МЕТИЛОВЫЙ ОРАНЖЕВЫЙ

Навеску 0,327 г метилового оранжевого помещают в мерную колбу вместимостью 1000 мл и добавляют 0,01 *М* раствор HCl до метки. После растворения и взбалтывания получают 10^{-3} *М* раствор, титр которого следует установить по стандартному раствору определяемого вещества. Титр раствора устойчив 3—4 месяца.

Определение хлора [292—295]. При взаимодействии с хлором метиловый оранжевый проявляет свои восстановительные свойства. Предполагается, что реакция протекает с образованием N,N-дихлораминов:



Продукты, получаемые при реакции с хлором или бромом, бесцветны.

К 100 мл анализируемой воды добавляют 2 капли 5 *М* соляной кислоты и титруют раствором метилового оранжевого до появления не исчезающей слабо-розовой окраски [294].

1 мл 10^{-3} *М* раствора метилового оранжевого соответствует 0,142 мг Cl_2.

При малых концентрациях хлора титруют 0,05%-ным раствором метилового оранжевого ($1,53 \cdot 10^{-4}$ *М*), 1 мл которого соответствует 0,0217 мг Cl_2. Если найденное содержание хлора не превышает 1 мг/л, то к полученному результату добавляют 0,04 мг/л. Эта поправка

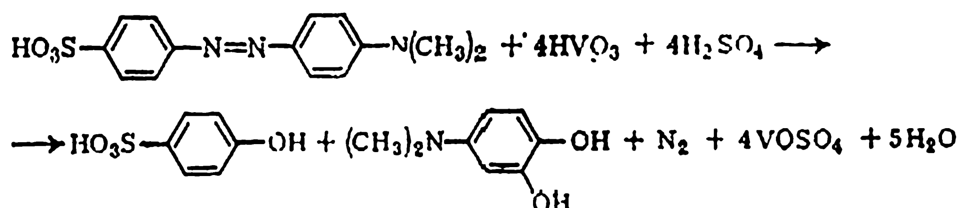
вызвана тем, что очень малые количества хлора реагируют медленно и в таких случаях возможна недотитровка.

Метод определения хлора прост, удобен, не требует предварительной обработки пробы и дает вполне удовлетворительные по точности результаты.

Важно, что хлорамины не титруются метиловым оранжевым. Поэтому если иодиметрически найти суммарное количество хлора и хлорамина и затем оттитровать хлор раствором метилового оранжевого, то по разности можно вычислить содержание хлорамина.

Метиловый оранжевый применяли для определения брома и гипобромита [295].

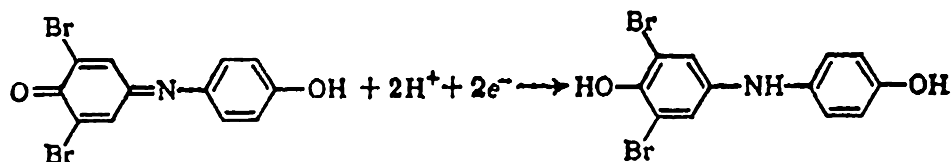
Определение метаванадата. Раствором метилового оранжевого в 60%-ной серной кислоте титруют сернокислый раствор метаванадата, при этом титрант окисляется с образованием бесцветных продуктов [296]:



Окончание титрования устанавливается по устойчивому порозовению титруемого раствора. Принцип метода положен в основу определения ванадия в стали [296]. Титр раствора метилового оранжевого находят по стандартному раствору метаванадата аммония. Метиловый оранжевый можно заменить другими азокрасителями.

Другие азокрасители, например метиловый красный, диметиловый желтый, нафтиловый красный [296], применяют в качестве титрантов для определения окислителей (Cl_2 Br_2, VO_3^-, Ce^{IV}, MnO_4^-).

2,6-ДИБРОМИНДОФЕНОЛ



E = +0,64 В (pH = 0) и 0,22 В (pH = 7)

Аналогичный титрант — 2,6-дихлориндофенол [297].

Применяют для определения восстановителей [297, 298].

Определение аскорбиновой кислоты. Подкисленный раствор аскорбиновой кислоты титруют 10^{-3} *М* раствором титранта до появления устойчивой розовой окраски избытка титранта. Можно титровать в присутствии хлороформа, ксилола или диэтилового эфира при взбалтывании до появления окраски слоя органического растворителя [297—299].

В таких же условиях титруют контрольную пробу без аскорбиновой кислоты, полученные данные вычитают из объема титранта, израсходованного на титрование пробы.

Раствор индофенола стандартизуют по раствору чистой аскорбиновой кислоты, титр следует проверять через 2—3 дня.

В таких же условиях определяют и соли железа(II). При наличии в растворе одновременно аскорбиновой кислоты и Fe^{2+} находят их сумму. К отдельной пробе добавляют янтарную кислоту, маскирующую Fe^{2+}, при этом титруется только аскорбиновая кислота [299].

ПИНАЦИАНОЛ, 1,1-ДИЭТИЛ-2,2'-ХИНОКАРБОЦИАНИНХЛОРИД (ИЛИ ИОДИД), СЕНСИБИЛИЗАТОР 655 ИРЕА

Запасной $5\cdot10^{-4}$ *М* раствор готовят растворением 19,4 мг пинацианола в 100 мл 30%-ного этанола, раствор устойчив в течение месяца. Растворы меньших концентраций готовят по мере необходимости разбавлением 30%-ным этанолом.

Определение вольфрамата. К 0,5—5 мл раствора вольфрамата, содержащего 1—18 мкг/мл W, прибавляют по 0,1 мл ацетатного буферного раствора (pH=3) на каждый миллилитр анализируемого раствора. Через 10—20 мин вводят по 0,3 мл этанола на каждый миллилитр и титруют $2\cdot10^{-5}$ *М* синим раствором пинацианола в 30%-ном этаноле. В начальных стадиях титрования наблюдается исчезновение синей окраски титранта, затем появляется розовая окраска — образуется соединение 1 моля титранта с 2 молями вольфрама. Окончание титрования замечают по появлению не исчезающей синей окраски пинацианола [300].

Титр раствора пинацианола устанавливают по стандартному раствору вольфрамата натрия.

Определению не мешают большие количества солей Ca, Ba, Pb, Ni, Co, Cu, Zn.

Аналогично реагируют молибдаты и ванадаты.

ДРУГИЕ КРАСИТЕЛИ

В качестве титрантов применяют растворы нейтрального красного (потенциометрическое определение Ce^{IV} [301]), метилового зеленого (потенциометрическое определение Ce^{IV} [300]), астрафлоксина (потенциометрическое определение пикриновой, пикролоновой, 3,5-динитросалициловой кислот [302]), хризофенина (амперометрическое титрование Pd^{2+} [303]).

Гидрохлорид гидроксиламина

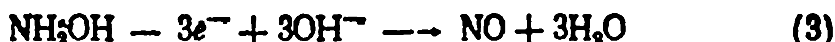
Гидроксиламин — сильный восстановитель В зависимости от условий он окисляется в щелочной среде по разным схемам:



$$4NH_2OH - 4e^- + 4OH^- \longrightarrow N_2O + 5H_2O \quad (1)$$



$$2NH_2OH - 6e + 6OH^- \longrightarrow 2NO + 6H_2O \quad (2)$$



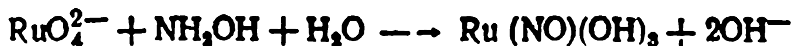
$$NH_2OH - 3e^- + 3OH^- \longrightarrow NO + 3H_2O \quad (3)$$

Концентрацию гидроксиламина устанавливают титрованием периодатом калия в щелочной среде. Определения, основанные на применении этого титранта, называют гидроксиламинометрией.

Определение осмия. Метод заключается в предварительном восстановлении Os^{VIII} до Os^{VI} действием Na_2SO_3 или $NaAsO_2$. Образовавшийся Os^{VI} потенциометрически титруют $1 \cdot 10^{-2}$—$5 \cdot 10^{-2}$ *М* раствором гидрохлорида гидроксиламина. При этом Os^{VI} восстанавливается до Os^{IV}; предполагается, что титрант окисляется по уравнению (1) [304].

1 мл $1 \cdot 10^{-2}$ *М* раствора $NH_2OH \cdot HCl$ соответствует 1,90 мг осмия.

Из других платиновых металлов аналогично титруют рутенат [304]:



$$RuO_4^{2-} + NH_2OH + H_2O \longrightarrow Ru(NO)(OH)_3 + 2OH^-$$

Определение периодата. К определенному объему раствора периодата добавляют $^1/_{10}$ этого объема 5 *М* раствора KOH и потенциометрически титруют 0,05 *М*

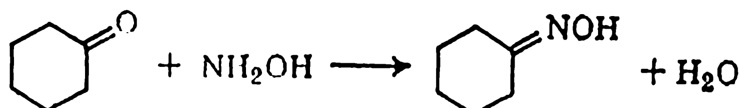
раствором гидрохлорида гидроксиламина [304]:



$$2H_3IO_6^{2-} + 2NH_2OH \longrightarrow 2IO_3^- + N_2O + 2OH^- + 5H_2O$$

1 мл 0,05 *М* раствора титранта соответствует 9,545 мг IO_4^-.

Определение кетонов. При определении, например, циклогексанона, используют их оксимирование под действием этого титранта:



Смешивают 3 мл анализируемого этанольного раствора, содержащего 10—100 мг циклогексанона, с 2 мл 10 *М* раствора NaOH, добавляют воду до 50 мл и титруют потенциометрически 0,1 *М* раствором гидрохлорида гидроксиламина [305].

1 мл титранта соответствует 0,1 ммоля кетона.

Описаны другие титриметрические определения с применением гидрохлорида гидроксиламина [306].

Соли гидразина

В качестве титрантов используют сульфат гидразина $H_2NNH_2 \cdot H_2SO_4$ и гидрохлорид гидразина $H_2NNH_2 \times$ $\times 2HCl$:



$$N_2H_4 - 4e^- \longrightarrow N_2 + 4H^+$$

Реальный редокс-потенциал гидразина в 1 *М* соляной кислоте составляет 0,65 В, в насыщенном растворе гидрокарбоната натрия — 0,35 В и в 0,1 *М* растворе хлорида натрия — 0,55 В.

Определения с помощью солей гидразина в качестве титранта называют гидразинометрией.

Гидразин нестабилен, однако его соли — сульфат и гидрохлорид — устойчивы и могут быть получены в чистом состоянии. Слабокислые растворы солей гидразина сохраняют свою концентрацию в течение длительного времени. Концентрацию растворов солей гидразина устанавливают иодометрически

Определение иода. Гидразин восстанавливает иод:



$$N_2H_4 + 2I_2 \longrightarrow N_2 + 4HI$$

Титрование проводят в гидрокарбонатной среде, в конце процесса добавляют крахмал и продолжают титрование раствором соли гидразина до обесцвечивания.

1 мл 10^{-2} *М* раствора соли гидразина соответствует 5,08 мг иода.

Метод можно применять для определения окислителей, реагирующих с иодидом калия с выделением иода [306].

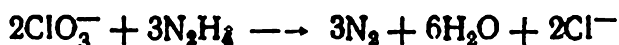
Определение хлората. К 10 мл анализируемого приблизительно 0,01—0,02 *М* раствора хлората добавляют 1 г KBr и 20 мл концентрированной HCl. Через 5 мин вводят 10 мл 10%-ного раствора KI, затем добавляют насыщенный раствор $NaHCO_3$ (не содержащий примеси Na_2CO_3) до pH=7—7,4. Титруют 0,02 *М* раствором соли гидразина в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски [307]:



$$ClO_3^- + 6I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O + Cl^-$$



$$2I_2 + N_2H_4 \longrightarrow N_2 + 4HI$$



$$2ClO_3^- + 3N_2H_4 \longrightarrow 3N_2 + 6H_2O + 2Cl^-$$

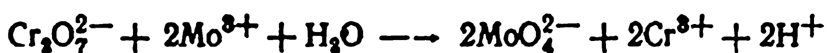
1 мл 0,02 *М* раствора сульфата гидразина соответствует 0,79 мг ClO_3^-.

Другие применения солей гидразина в качестве титрантов описаны в работе [306].

Соединения молибдена (III)

В качестве титрантов используют $K_3[MoCl_6]$ и $(NH_4)_3[MoCl_6]$. Эти соединения получают из раствора молибдата аммония в 2 *М* соляной кислоте восстановлением амальгамой цинка или электровосстановлением на свинцовом катоде. Методы, основанные на применении молибдена (III), называют молибденометрией.

Титр раствора устанавливают потенциометрическим титрованием стандартных растворов $K_2Cr_2O_7$ или $CuSO_4 \cdot 5H_2O$:



$$Cr_2O_7^{2-} + 2Mo^{3+} + H_2O \longrightarrow 2MoO_4^{2-} + 2Cr^{3+} + 2H^+$$

Титр раствора быстро уменьшается, в лучшем случае титр сохраняется в течение 24 ч.

Соединения молибдена(III) — сильные восстановители, позволяющие потенциометрически титровать соли

меди и молибдаты в солянокислой среде:



$$2CuCl_4^{2-} + Mo^{3+} \rightarrow 2CuCl_2^- + Mo^{5+} + 4Cl^-$$



$$2MoO_4^{2-} + Mo^{3+} + 16H^+ \rightarrow 3Mo^{5+} + 8H_2O$$

Соединения молибдена(III) применяют для потенциометрического титрования Ce^{IV}, Cr^{VI}, Fe^{3+}, V^{V}, H_2O_2, Mn^{VII}, Cu^{2+} и др. [308, 309].

Соли олова (II)

В качестве титрантов используют $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и $SnSO_4$. Растворы этих титрантов нестабильны, они быстро окисляются кислородом воздуха. Нестабильность — главный недостаток титрованных растворов солей олова(II). Отмечается большая стабильность $SnSO_4$ по сравнению со стабильностью $SnCl_2$ [310]. Растворы солей олова(II) сохраняют в атмосфере CO_2.

Определение таллия(III). Смешивают 5 мл анализируемого приблизительно 0,05 *М* раствора Tl^{III} в 1 *М* серной кислоте с 50 мл концентрированной HCl и 30 мл воды, затем вводят 2 капли 0,1%-ного раствора тионина или метиленовой синей (индикатор). Пропускают CO_2 и титруют 0,1 *М* раствором $SnSO_4$ до исчезновения синей окраски [310]:



$$Sn^{2+} + Tl^{3+} \rightarrow Sn^{4+} + Tl^+$$

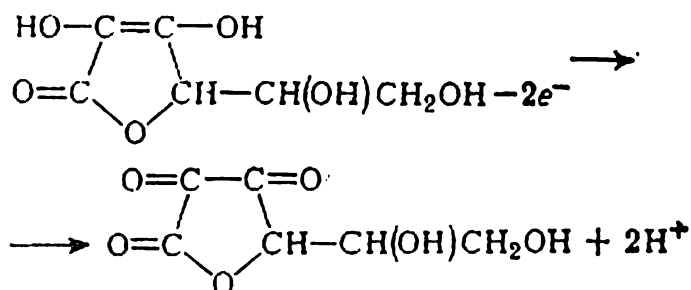
1 мл 0,1 *М* раствора $SnSO_4$ соответствует 20,4 мг Tl^{3+}. Соли Tl^{3+} потенциометрически титруют раствором $SnCl_2$ [311].

Определение некоторых окислителей. Растворы $[Fe(CN)_6]^{3-}$, Hg^{2+}, Hg_2^{2+}, $[PtCl_6]^{2-}$, OsO_4 при pH=9—12 (Na_2CO_3) титруют 0,05 *М* раствором $SnCl_2$ в смеси глицерина с этанолом. Индикатором служит разазурин. В точке стехиометричности синяя окраска индикатора переходит в фиолетовую с красной флуоресценцией [312].

Аскорбиновая кислота

Совокупность методов, основанных на титровании растворами аскорбиновой кислоты, называют аскорбинометрией.

Аскорбиновая кислота — восстановитель, она окисляется до дегидроаскорбиновой кислоты:



E при pH=7 равен +1,85 В, при pH=1,05 он снижается до +0,326 В. Этот титрант применяют для определения некоторых окислителей, например Fe^{3+}, Ag^{+}, Au^{3+}, Pt^{IV}, I_2, ClO_3^-, BrO_3^-, IO_3^-, VO_3^-, нитрозосоединений и др. [313, 314]. Обычно титруют в кислой среде. В щелочных растворах процесс идет более сложно, здесь заметно окисляется и дегидроаскорбиновая кислота.

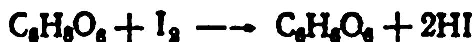
Для приготовления 0,05 M раствора растворяют 8,801 г чистой аскорбиновой кислоты в воде, добавляют стабилизирующие вещества (см. ниже) и разбавляют водой до 1000 мл. Концентрация сохраняется только в течение одного дня. Следы тяжелых металлов, находящихся в дистиллированной воде, ускоряют снижение концентрации. Для стабилизации пользуются катионированной водой и добавляют 0,1 г этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) и 4 г муравьиной кислоты на 1 л 0,05 M раствора аскорбиновой кислоты [314].

Для установки концентрации в колбу помещают 20 мл 0,02 M раствора иодата калия, 1 г иодида калия и 5 мл 2 M соляной кислоты. Выделяется иод:



$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

который титруют устанавливаемым раствором аскорбиновой кислоты до исчезновения желтой окраски иода:



$$C_6H_8O_6 + I_2 \longrightarrow C_6H_6O_6 + 2HI$$

Прибавлять крахмал не рекомендуется, он уменьшает скорость реакции [314].

Концентрацию раствора аскорбиновой кислоты устанавливают также непосредственно по титрованному раствору иода.

Определение железа(III). Возможно непосредственное титрование подкисленных растворов солей Fe^{III} раствором аскорбиновой кислоты, индикатор — роданид. Для ускорения титруют при нагревании [314, 315].

К 25—50 мл слабокислого анализируемого раствора, содержащего 25—250 мг Fe^{3+}, прибавляют 5 мл 2 *М* раствора HCl, нагревают до 60 °С и вводят 1 мл 0,5 *М* раствора роданида калия. Красный раствор титруют 0,05 *М* раствором аскорбиновой кислоты до обесцвечивания.

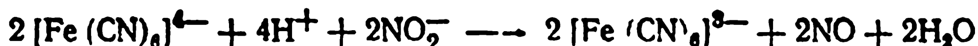
1 мл 0,05 *М* раствора аскорбиновой кислоты соответствует 5,58 мг Fe^{III}.

Определению не мешают сульфаты и небольшие количества азотной кислоты. Метод рекомендуется для анализа железных руд, бокситов.

Из других индикаторов, предложенных для аскорбинометрического определения железа, следует назвать 4-окси-3-кетобензойную кислоту, 4-окси-3-кетоксимбензойные кислоты [316].

Определение гексацианоферрата (II) и хромата. Титруют в гидрокарбонатной среде, индикатором служит 2,6-дихлорфенолиндофенол, обесцвечиваемый избыточной каплей раствора аскорбиновой кислоты.

К титрованию гексацианоферрата(II) сводится определение гексацианоферрата(III) после его окисления азотистой кислотой. Раствор, содержащий 100—500 мг $[Fe(CN)_6]^{4-}$, обрабатывают 10 мл 1 *М* HCl и добавляют 0,5 г $NaNO_2$:



$$2[Fe(CN)_6]^{4-} + 4H^+ + 2NO_2^- \longrightarrow 2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2NO + 2H_2O$$

Для разрушения избытка натрита добавляют 1 г сульфаминовой кислоты:

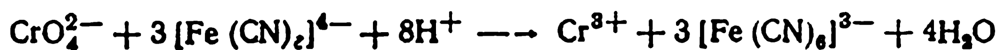


$$H_2NSO_3H + HNO_2 \longrightarrow H_2SO_4 + N_2 + H_2O$$

После прекращения выделения азота прибавляют 4—5 г $NaHCO_3$, 1 мл 0,1%-ного раствора 2,6-дихлорфенолиндофенола и титруют 0,05 *М* раствором аскорбиновой кислоты до обесцвечивания [314].

Аналогичным способом определяют хромат (бихромат). Раствор, содержащий 5—20 мг хромата, разбавляют водой до 200 мл, прибавляют 10 мл 2 *М* раствора

HCl, 5 мл 20%-ного раствора KF и 1—2 г $K_4[Fe(CN)_6]$, взбалтывают до растворения:

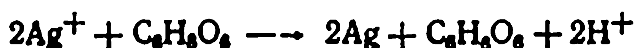


$$CrO_4^{2-} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} + 8H^+ \longrightarrow Cr^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{3-} + 4H_2O$$

Образовавшийся гексацианоферрат(III) титруют, как указано выше.

1 мл 0,05 *М* раствора аскорбиновой кислоты соответствует 21,2 мг $[Fe(CN)_6]^{3-}$ или 3,86 мг CrO_4^{2-}.

Определение серебра. Соли серебра при 60 °С восстанавливаются аскорбиновой кислотой до металла:



$$2Ag^+ + C_6H_8O_6 \longrightarrow 2Ag + C_6H_6O_6 + 2H^+$$

Индикатором служит вариаминовый синий, изменение окраски в конце титрования — от синей к бесцветной [314].

1 мл 0,05 *М* раствора аскорбиновой кислоты соответствует 10,8 мг серебра.

Определение золота. К 5—20 мл анализируемого раствора 0,1—0,3 *М* по соляной кислоте, содержащим 3—12 мг Au^{III}, прибавляют 5 мл 10%-ного раствора бромида калия, образуется $K[AuBr_4]$, окрашивающий раствор в красно-бурый цвет. После разбавления водой до 40 мл (pH=1—1,5) титруют раствором аскорбиновой кислоты до обесцвечивания [317]:

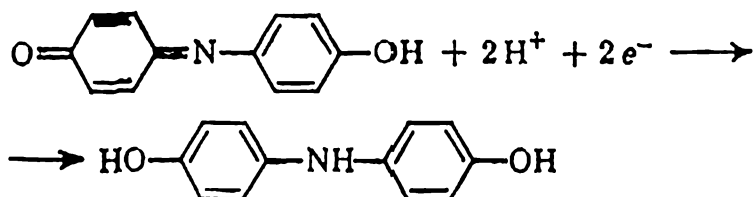


$$[AuBr_4]^- + 2e^- \longrightarrow AuBr + 3Br^-$$

1 мл 0,1 *М* раствора аскорбиновой кислоты соответствует 19,7 мг золота.

Присутствие до 200 мг Ca^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+} не мешает определению.

Определение индофенолов. Индофенолы восстанавливаются аскорбиновой кислотой до бесцветных продуктов, например:



Навеску 0,01—0,05 г исследуемого объекта растворяют в этаноле и этим же растворителем доводят

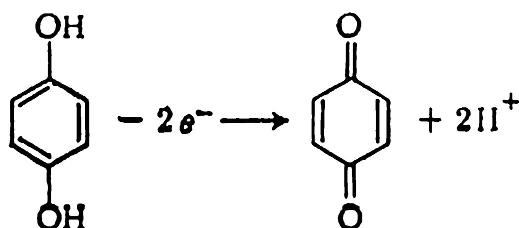
объем в мерной колбе до 50 мл. Смешивают 2,5—5 мл этого раствора с 20—30 мл этанола и титруют $2 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-3}$ *М* раствором аскорбиновой кислоты до обесцвечивания. Первое титрование считают ориентировочным. При повторной операции вводят большую часть требуемого объема титранта и через 10—15 мин медленно, по каплям и при взбалтывании дотитровывают до обесцвечивания раствора.

1 мл 10^{-3} *М* раствора аскорбиновой кислоты соответствует 10^{-3} м*М* индофенола.

Таким же способом определяют индамины и индоанилины, азосоединения и нитрозосоединения [314].

Гидрохинон

Гидрохинон — сильный восстановитель:



Редокс-потенциал системы в кислой среде равен +0,68 В. Концентрацию устанавливают титрованием раствором бихромата калия в присутствии дифениламина. Нейтральные растворы гидрохинона нестабильны, щелочные растворы разлагаются и темнеют, однако растворы в 1—3%-ной серной или соляной кислоте сохраняют концентрацию в течение нескольких месяцев.

Определение церия(IV). К 150 мл исследуемого раствора, содержащего 2—3 мг церия, добавляют 5 мл концентрированной серной кислоты, вводят 10—20 мл 25%-ного раствора персульфата аммония для окисления Ce^{3+} до Ce^{4+}. Избыток персульфата разрушают кипячением в течение нескольких минут. После охлаждения вводят в качестве индикатора 1 каплю раствора ферроина и титруют 0,005—0,01 *М* раствором гидрохинона до появления розовой окраски [318].

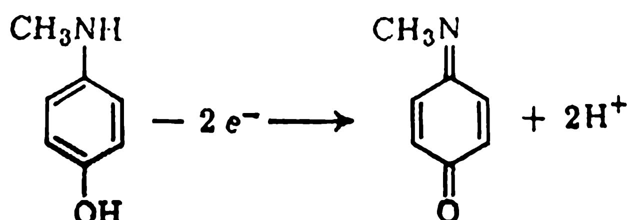
1 мл 10^{-2} *М* раствора гидрохинона соответствует 2,80 мг церия.

В отличие от других восстановителей гидрохинон реагирует с Ce^{4+} практически моментально. Определению церия не мешает присутствие лантана, неодима, празеодима; мешают другие окислители, например свободные галогены, хроматы, ванадаты, броматы [318]. Метод применен для определения малых количеств церия в чугунах.

Гидрохинон применяют для титриметрического определения CrO_4^{2-}, VO_3^-, Tl^{3+} и других окислителей [319].

Метол

Окисление метола протекает по уравнению



С течением времени раствор метола приобретает интенсивную бурую окраску. Более устойчивы растворы, подкисленные серной кислотой, только через неделю появляется бледная фиолетовая окраска, которая в течение последующих двух месяцев более не изменяется. Однако даже в интенсивно окрашенных растворах не отмечается заметного уменьшения концентрации метола.

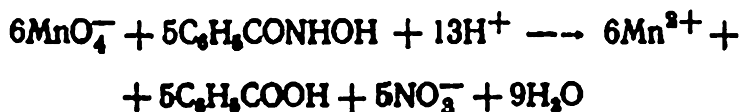
Титрант пригоден для потенциометрического определения иода (и хлора). Продукты окисления метола интенсивно окрашивают раствор, поэтому применение крахмала в качестве индикатора затруднено.

1 мл 0,05 *М* раствора метола соответствует 12,69 мг иода.

Хорошие результаты получают при потенциометрическом титровании золота(III), церия(IV), хлорамина Т, бромата, ванадата, бихромата, гексацианаферрата(II).

Бензгидроксамовая кислота

Этот титрант применяют для определения перманганата [320]:



$$6MnO_4^- + 5C_6H_5CONHOH + 13H^+ \longrightarrow 6Mn^{2+} + 5C_6H_5COOH + 5NO_3^- + 9H_2O$$

Таблица 12. Титранты для амперометрических и потенциометрических определений

Титрант	Титруемые вещества	Литература
Сульфаминовая кислота	NO_2^-	321
Гипофосфат	Th^{IV}	322
Бортетрафенил натрия	K^+, Rb^+, Cs, Tl^+	323, 324
	Органические основания	325
Соль Рейнеке	Pd^{2+}	326
Сульфат дифенилталлия	NO_3^-	327
Сульфат тетрафенилантимония	F^-	328
Бромид цетилтриметиламмония	ClO_4^-, $[AsF_6]^-$, $[AuCl_4]^-$, $[PtCl_6]^{2-}$	329
Хлорид цетилпиридиния	ClO_4^-, $[BF_4]^-$	329
Хлорид 4-сульфобензолдиазония	Фенолы, нафтолы, ароматические амины	330
Ферроцен	Cu^{2+}	331
	Hg^{2+}	332
	Mo^{VI}	333
Триэтилентетрамин	Cu^{2+}	334
Виолуровая кислота	Co^{2+}	335
ε-Капролактам	$[BiI_4]^-$	336
Хлорид 2, 3, 5-трифенилтетразолия	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	337
Диантипирилметан	Гетерополикислоты (Si, Ge, P, Mo, W)	338
Селенофен-2-альдоксим	Pd^{2+}	339
Ниоксим	Pd^{2+}	340
2,5-Дигидроксиацетофенон	Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}	341
2,5-Дигидроксиацетофеноноксим	Ni^{2+}	342
2-Гидроксиацетофеноноксим	Cu^{2+}	331
2-Гидрокси-5-метилпропиофеноноксим	Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Pd^{2+}	343

Титрант	Титруемые вещества	Литература
Купферон	Nb^{V}	*344*
	Th^{4+}	*345*
Неокупферон	Nb^{V}	*346*
N-Фуроил-N-Фенилгидроксиламин	Zr^{4+}	*346*
N-Бензол-N-фенилгидроксиламин	MoO_4^{2-}	*347*
	Se^{3+}, Ga^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}	*348*
N-Бензоил-N-*о*-толил-гидроксиламин	Nb^{V}	*348*
N Циннамоил-N-фенилгидроксиламин	Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}	*349*
N-3-Стирилакрило-N-фенилгидроксиламин	Ga^{3+}	*348*
Хлораниловая кислота	Bi^{3+}	*350*
Дифеновая кислота	Th^{4+}	*351*
Хинальдиновая кислота	Cd^{2+}	*352*
8-Гидроксихинолин	Ni^{2+}, Zn^{2+}	*335*
7-(Бензолазо)-8-гидроксихинолин-5-сульфокислота	CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}	*354*
7-(4-Сульфобензолазо)-8-Гидроксихинолин-5-сульфокислота	CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}	*354*
7-(4-Сульфонафталиназо)-8-гидроксихинолин-5-сульфокислота	CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}	*355*
Ализарин S	Al^{3+}, Ce^{3+}	*355*
Флореин	Hg^{2+}	*356*
Пиридин	Кислоты	*357*
Нитрон	NO_3^-	*358*
	PO_4^{3-}	*359*
Бензидин	Au^{3+}, Pd^{2+}	*360*
1-Нафтиламин	ReO_4^-, Au^{3+}, VO_3^-, MnO_4^-	*361*
2-Нафтиламин	ReO_4^-, Au^{3+}	*361*

Определение марганца в пиролюзите, ферромарганце и в сталях. Навеску анализируемого вещества, содержащую около 1—2 мг марганца, растворяют в 20 мл царской водки при нагревании. К охлажденному раствору добавляют 5 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают до появления белых паров. Осторожно разбавляют водой до 50—100 мл, вводят 10 мл 1%-ного раствора нитрата серебра, 0,5—1 г персульфата калия и 5 мл концентрированной H_2SO_4, нагревают для окисления Mn^{2+} до MnO_4^-, кипятят для разрушения избытка персульфата. После охлаждения титруют $5 \cdot 10^{-3}$ *М* раствором бензгидроксамовой кислоты до исчезновения окраски перманганата.

1 мл $5 \cdot 10^{-3}$ *М* раствора бензгидроксамовой кислоты соответствует 0,33 мг марганца.

Определению не мешают 100-кратные количества Fe^{3+}, Sn^{IV}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Ti^{IV}, V^{V}, Nb^{V}, Ta^{V}, Mo^{VI}, W^{VI}. Концентрацию раствора бензгидроксамовой кислоты устанавливают титрованием стандартного раствора $KMnO_4$.

Титранты для амперометрических и потенциометрических определений

Ниже приводятся краткие сведения о титрантах для амперометрических и потенциометрических определений (табл. 12), не упоминаемых в этой главе.

ГЛАВА III

ИНДИКАТОРЫ

Число индикаторов, применяемых в титриметрическом анализе велико. Однако исследования в этой области продолжаются, и за последние годы предложено много новых реагентов, а также найдены новые возможности применения ранее известных индикаторов.

В табл. 13 даны краткие сведения о некоторых новых индикаторах, систематизированные в соответствии с методами титриметрического анализа, для которых индикаторы предназначены.

Авторы рекомендуемых новых индикаторов указывают на их преимущества по сравнению с ранее изве-

Таблица 13 Кислотно-основные цветные индикаторы

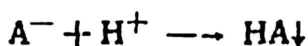
Индикатор	Интервал перехода, pH	Окраска		Литература
		кислотная форма	щелочная форма	
2-Нитрорезорцин	5,4—7,4	Желтая	Красная	362
Юглон	7,4—8,2	»	Розовая	363
	7,9—9,9	»	Фиолетовая	364
7-Метилюглон	8,7—8,8	»	»	365
Лоусон	2,6—3,4	»	Красная	363
Лопахол	3,7(4,8)—5,7	Желтая	Красная	364, 366
9-Иминоализарин	5,9—7,4	Розовая	Фиолетовая	367
Нитрометиловый красный	3,6—3,9	Оранжевая	Желтая	368
5-Метил-3′-нитро-2,2′-дигидроксиазобензол	5,9—7,5	Желтая	Красная	369
Хромотроп 2В	7,5—9,5	Красная	Фиолетовая	370
2,4-Бис (4-нитробензол-азо)-6-сульфорезорцин	6,8—8,2	Желтая	Красная	371
	10,5—13,0	Красная	Сине-фиолетовая	371
4-(4′-Нитробензолазо)-1-нафтол	9,1—10,2	Желтая	Фиолетовая	372
4-Этокси-α-нафтоловый красный	4—5	Красная	Оранжевая	373
1-(Тиазолилазо)-тимол	6,5	Желтая	Красная	374
2-(4-Диалкиламинобензолазо)-1,1-диметил-3,5-циклогександион	3,5—5,5	»	»	375
α-(Фенилазо)-4-нитробензилцианид	—	»	Фиолетовая	376
2-Фурфурилиден-4-нитрофенилгидразон	10,0—11,8	»	Красная	377
2-Фурфурилиден-2′,4′-динитрофенилгидразон	9,8—11,3	Желтая	Красная	378
Фурацилин	11,7—12,2	»	»	379
2-Циано-3,3-бис (4-нитроанилиноакрилонитрил)	7,2—7,8	Бесцветная	Желтая	380
	≈13	Желтая	Оранжевая	380
1-(4-Нитробензол)-2-ацетилгидразин	—	»	»	381
1-(4-Нитробензол)-4-фенилтиосемикарбазид	7,6—8,4	Желтая	Красно-фиолетовая	382
1-(4-Нитробензол)-4-(2-толилтиосемикарбазид)	8,6—9,0	»	»	382
4-Нитрофенилгидразон бензальдегида	11,6—13,3	Желтая	Фиолетово-красная	378
2,4-Динитрофенилгидразон бензальдегида	10,3—12,8	»	Розовая	378
2,4-Динитрофенилгидразон ацетофенона	11,6—12,8	»	»	378

Индикатор	Интервал перехода, pH	Окраска		Литера-тура
		кислотная форма	щелочная форма	
4-(3-Метокси-4-гидрокси-бензилидил)-1-метил-2,3-диоксопирролидил	7,2—7,8	Желтая	Красная	*383*
5-Нитробензимидазол	8—10	Бесцветная	Желто-оранжевая	*384*
8,9-Бензфеноксазон	3,0—4,3	Желтая	Красно-фиолетовая	*385*
Водяной синий (синий Пуарье СВЧ)	11—13	Сине-фиолетовая	Розовая	*386*
2,5-Бис (4-гидроксибен-зилидил)-циклопентан-1-он	9,7—9,8	Желтая	Красная	*387*

стными. К числу достоинств новых индикаторов относятся: резкий переход окраски; незначительная индикаторная поправка; применение при малых концентрациях титруемых веществ; для кислотно-основных индикаторов — узкий интервал pH-перехода окраски, для редокс-индикаторов — применение при невысокой кислотности титруемого раствора; использование при титровании мутных и окрашенных растворов.

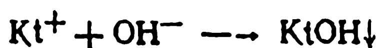
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ ПОМУТНЕНИЯ

Некоторые кислоты и основания с большой молекулярной массой при кислотно-основном титровании ведут себя как обратимые коллоиды, коагулирующие в пределах очень узких значений pH (точка коагуляции). Если к раствору соли малорастворимой в воде кислоты с большой молекулярной массой прибавить раствор сильной кислоты, то при определенном значении pH коагулирует нерастворимая кислота — появляется помутнение:



$$A^- + H^+ \longrightarrow HA\downarrow$$

Аналогично ведут себя соли малорастворимого основания с большой молекулярной массой при добавлении щелочи:



$$Kt^+ + OH^- \longrightarrow KtOH\downarrow$$

Таблица 14. Кислотно-основные индикаторы помутнения

Индикатор	Интервал перехода, pH	Литература
Изонитрозоацетил-*о*-аминоазобензол	9,0—9,2	*388*
п-Толуолазоизонитрозоацетил-*о*-толуидин	9,25—9,35	*388*
м-Толуолазоизонитрозоацетил-*о*-толуидин	9,3—9,4	*388*
Изонитрозоацетил-*п*-аминоазобензол	10,7—11,0	*388*
м-Толуолазоизонитрозоацетил-*м*-толуидин	11,1—11,5	*388*
п-Толуолазоизонитрозоацетил-*м*-толуидин	11,5—11,6	*388*
п-Толуолазоизонитрозоацетил-*п*-толуидин	11,55—11,56	*388*
3-α-Фенил-β-ацетилэтил-4-гидроксикумарин	4,0—5,0	*389*
3,3′-Метилен-бис(4-гидроксикумарин)	5,4—5,7	*389*
2,2′, 4,4′-Тетрагидроксипимелофенон	5,5—5,9	*389*
Пропиловый эфир тио-2,4-дигидроксибензойной кислоты	6,0—7,0	*389*
2,2′,4,4′-Тетрагидроксиазелаофенон	7,5—7,8	*389*
2,2′, 4,4′, 6,6′-Гексагидроксиадипофенон	7,9—8,4	*389*
2,2′, 4,4′-Тетрагидроксиадипофенон	8,3—8,5	*389*
2,2′,4,4-Тетрагидроксисебацефенон	9,2—9,6	*389*

Такие вещества могут служить индикаторами для титрования кислот и оснований. Появление или исчезновение помутнения довольно резко выражено. На pH, при котором это происходит, влияет присутствие в растворе солей, этанола, защитных коллоидов, а также изменение температуры.

Вполне удовлетворительные результаты дает применение веществ, отмеченных в табл. 14. Первые 7 индикаторов применяют в виде 0,5—1%-ных растворов их натриевых солей в этаноле. На 40 мл титруемого раствора кислоты берут 1 мл раствора индикатора и титруют раствором $NaOH$ до исчезновения помутнения. Растворы щелочей титруют раствором HCl до появления помутнения. В соответствии с интервалами перехода удается определять концентрацию растворов таких слабых кислот, как борная, мышьяковистая, аминоуксусная кислота, фенол.

Остальные индикаторы применяют в виде 0,25—0,5%-ных растворов в этаноле. На 10 мл титруемого раствора необходимо добавить 0,3—0,6 мл раствора индикатора.

Интервалы перехода индикаторов помутнения обычно малы и охватывают 0,1—0,4, в редких случаях до единицы pH.

Индикаторы помутнения пригодны для кислотно-основных определений в окрашенных растворах.

ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Образование или разложение внутрикомплексных соединений при изменении pH растворов часто сопровождается изменением окраски (или флуоресценции). Это позволяет применять такие соединения в качестве кислотно-основных индикаторов. Аналогичными свойствами обладают не только внутрикомплексные соединения, но и другие продукты цветных реакций.

Некоторые индикаторы этой группы отличаются узким интервалом перехода.

В титруемый раствор (10 мл) вводят по несколько капель $(1-5) \cdot 10^{-2}$ *М* растворов органического реагента и соли соответствующего металла, титруют до изменения окраски раствора.

Краткие сведения о таких индикаторах даны в табл. 15.

Комплексные соединения применяют в качестве индикаторов и в других титриметрических методах. Например, комплексы железа(III) с салициловой кислотой или с N-бензоил-N-фенилгидроксиламином предложены для комплексометрических титрований, а комплексы железа(II) с дипиридилом или фенантролином — как редокс-индикаторы (см. ниже).

СМОЛЫ, КАК НОСИТЕЛИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

В результате ионообменных процессов удается прочно связать индикаторы с соответствующими смолами, а именно анионы кислотных индикаторов с сильноосновными анионитами, а катионы основных индикаторов — с катионитами. Возможна также адсорбция молекулярных форм индикаторов.

Около 1 г бесцветных шариков ионитов взбалтывают 10 мин с 10 мл 0,1%-ного этанольного раствора индикатора. Для ускорения ионного обмена жидкость нагревают. Шарики промывают водой и сохраняют либо под водой, либо высушенными Промывание водой или разбавленными растворами кислот (оснований) не смы-

Таблица 15. Внутрикомплексные соединения как кислотно-основные индикаторы

Реагент	Определяемый катион	Интервал перехода pH	Окраска		Литература
			кислотная форма	щелочная форма	
Кислотный хром сине-черный К	Mg^{2+}	5,3—7,4	Красная	Фиолетовая (красная флуоресценция)	390
Кислотный хром темно-синий 3К	Mg^{2+}	≈7,1	Оранжевая	Красная (красная флуоресценция)	390
Кислотный хром синий 2 К	Mg^{2+}	8,9—9,8	Фиолетовая	То же	390
Кислотный однохром синий 3	Mg^{2+}	8,9—9,4	Сиреневая	Фиолетовая (красная флуоресценция)	390
Кислотный хром синий К	Al^{3+}	7,5—8,3	Фиолетовая (красная флуоресценция)	Сине-фиолетовая	390
Магнезон I	Mg^{2+}	11,5	Желтая	Зеленая	391
1-(2-Хинолилазо)-2-фенантрол	Cu^{2+}	4,6	Синяя	Желтая	392
1-(2,4-Динитробензолазо)-2-ацетилгидразин	Cu^{2+}	7,7	Желтая	Зеленая	391
Пиридин-2-альдегид-2′-пиридилгидразон	Cu^{2+}	4,4—6,8	Бледно-желтая	Желтая	393
	Fe^{2+}	5,6—8,2	Розовая	»	393
	Ni^{2+}	6,4—9,5	Бесцветная	»	393
	Cd^{2+}	7,8—10,4	»	»	393
Метилтимоловый синий	Bi^{3+}	1,2—1,5	Желтая	Синяя	394
	Cu^{2+}	4,5—5,4	»	»	394
	Zn^{2+}	4,7—5,1	»	»	394
	Pb^{2+}	4,2—4,8	»	»	
Пирокатехиновый фиолетовый	Ca^{2+}	4,7—5,5	»	»	394
	Cu^{2+}	5,2—6,0	»	»	394
	Zn^{2+}	5,9—6,9	»	»	394
	Pb^{2+}	5,8—6,7	»	»	394
Ксиленоловый оранжевый	Bi^{3+}	1,1—1,3	»	Красная	394
	Pb^{2+}	3,6—3,9	»	»	394
	Ni^{2+}	4,2—4,8	»	»	394
	Cu^{2+}	4,5—5,0	»	»	394
	Cd^{2+}	5,5—5,7	»	»	394

вает индикаторы с поверхности шариков. Кислоты или основания вызывают изменения окраски смолы. Эти изменения происходят почти точно в интервале pH, соответствующем данному индикатору. Нескольких и даже одного шарика достаточно при выполнении титрования. По окончании титрования шарики промывают разбавленным раствором HCl и водой, после чего они могут быть использованы повторно.

Окончание титрования сопровождается изменением окраски шариков, а не раствора, поэтому такая форма индикатора пригодна при титровании мутных и окрашенных растворов [395]. Можно титровать 0,1 *М* растворы HCl, NaOH, NH_4OH. Анионит с нанесенными смешанными индикаторами рекомендуется для быстрого приближенного определения pH раствора [396].

В качестве носителей кроме смол применяют шерсть, шелк, целлюлозу [397].

АДСОРБАТЫ-КРАСИТЕЛИ КАК КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Адсорбаты, образованные из галогенидов серебра и красителя (адсорбционного индикатора), характеризуются свойствами кислотно-основных индикаторов [396]. Исследованы адсорбаты 4-этоксихризоидина на галогенидах серебра. Интервал перехода окраски адсорбатов зависит от условий их приготовления, т. е. имеет значение заряд адсорбата. Последний связан с избытком ионов галогенида или серебра, примененном при осаждении: при избытке Ag^+ интервал перехода окраски адсорбата смещается в сторону малых значений pH, при избытке I^- — в сторону больших значений pH. Колебания в ту или иную сторону в общем составляют 3—4 единицы pH:

Осадок AgI . .	—	50% избытка Ag^+	10% из бытка Ag^+	Эквивалентные количества Ag^+ и I^-	10% избытка I^-	50% избытка I^-
pH перехода окраски . . .	3,5—5,5	3,3—4,5	3,9—5,2	5,5—8,5	7,4—8,7	7,7—8,9

Индикаторы пригодны при титровании сильных и слабых кислот 0,02—0,1 *М* растворами NaOH.

РАДИОАКТИВНЫЕ ИЗОТОПЫ КАК КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

В титруемый раствор кислоты вводят раствор соли металла, меченного соответствующим радиоактивным изотопом:

Добавляемая соль	$FeCl_3$	$ZnCl_2$	$CoCl_2$
Изотоп	^{59}Fe	^{65}Zn	^{60}Co
pH начала осаждения гидроксида .	3	6—6,5	8

В конце титрования при определенном значении pH образуется осадок малорастворимого гидроксида, радиоактивность раствора (отделенного от осадка) уменьшается, что и служит признаком окончания титрования [398].

Анализируемый раствор титруют раствором NaOH и измеряют радиоактивность. В начале процесса в результате разбавления радиоактивность раствора немного уменьшается. По достижении известного значения pH начинает выпадать гидроксид, радиоактивность раствора существенно уменьшается. На кривой титрования, т. е. на графике зависимости радиоактивности раствора от добавленного объема титранта, наблюдается перелом, соответствующий окончанию титрования.

Этот способ индикации конечной точки кислотно-основного титрования нельзя считать достаточно точным. Значение pH, при котором появляется осадок, зависит не только от природы катиона, но и от его концентрации, от присутствия ионов SO_4^{2-}, NH_4^+ и др. Появление осадка гидроксида можно заметить и визуально. Использование радиоактивности усложняет методику выполнения анализа.

ИНДИКАТОРЫ ДЛЯ МЕРКУРИМЕТРИИ, КОМПЛЕКСОМЕТРИИ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ МЕТОДОВ

В табл. 16—18 приведены краткие данные об индикаторах для меркуриметрии, комплексометрии и окислительно-восстановительных методов титрования.

Таблица 16 *Индикаторы для меркуриметрического определения галогенид-ионов*

Индикатор	Титруемые ионы	Окраска		Литература
		недостаток Hg^{2+}	избыток Hg^{2+}	
7-Нитрозо-8-гидроксихинолин	Cl^-	Зеленая	Желтая	*399*
Бис(4-натрийтетразолилазо-5)-этилацетат	Cl^-, Br^-	Бледно-желтая	Красная	*400*
2-(2-Тиазолилазо)-фенол	Cl^-, Br^-, SCN^-	Оранжевая	Фиолетовая	*401*
1-(2-Тиазолилазо)-2-нафтол	Cl^-, Br^-, SCN^-	»	Розовая	*401*
1-(4-Пиридилазо)-бензол-4 сульфо кислота	I^-	»	Красная	*402*
2-(2-Лепидилазо)-1-нафтол-4-сульфонат аммония	Cl^-, Br^-, I^-	Желтая	Синяя	*403*

Таблица 17. Комплексометрические индикаторы

Индикатор	Титруемые катионы	Окраска		Литература
		избыток катиона	избыток индикатора	
Салициловая кислота $+Fe^{3+}$	Tl^{3+}	Фиолетовая	Бесцветная	404
5-Сульфосалициловая кислота	Fe^{3+}, pH = 4—7	Красная	Желтая (бесцветная)	405
4-Аминосалициловая кислота	Fe^{+3}, pH=1,4—3,5	Фиолетовая	То же	406
Салициламид	Fe^{3+}, pH =0,8—4	»	Бесцветная	407
β-Резорциламид	Fe^{3+}, pH=0,8—4	»	»	407
5,5′-Метилендисалициловая кислота	Th^{4+}, pH = 2,2	»	»	408
2-Гидроксиацетофенон	Fe^{3+},pH=1,5—3	Красная	»	409
2,4-Дигидроксиацидофеноны	Fe^{3+}, pH<1,5	Фиолетовая	Желтая (бесцветная)	410
Салицилальдоксим	Fe^{3+}	Пурпурная	Желтая (бесцветная)	410
β-Резорцилальдоксим	Fe^{3+}	»	Желтая	410
N-Бензоил-N-фенилгидроксиламин $+Fe^{3+}$	Th^{4+}, РЗЭ, Sc^{3+}, Tl^{3+}, In^{3+}, pH=4,8—5,4	Красно-фиолетовая	Бесцветная	411
N-Ацетилсалицилоил-N-фенилгидроксиламин	Fe^{3+}, pH=1—2,2	»	»	412
Миндальногидроксамовая кислота	Fe^{3+}, pH<7	Фиолетовая	»	413
-(2,4-Динитробензол)-2-ацетилгидразин	Cu^{2+}, pH=8,5	Зеленая	Оранжевая	414
Родизонат натрия	Fe^{3+}, pH=3	Зелено-голубая	Бледно-желтая	415
	Cu^{2+}, pH=4	Желто-оранжевая	Зеленая	416
Ализариновый красный	Bi^{3+}, pH=2,1—2,5	Оранжевая	Зелено-желтая	416
1-Гидрокси-2-карбоксиантрахинон	Co^{2+}, pH=9,7—10,3	Красная	Оранжевая	417
Фенантренхинонмонотиосемикарбазон	Cu^{2+}, pH=0,5—4 Zn^{2+}, pH=4,4—7,5 Cd^{2+}, pH=5—6 Ni^{2+}, Hg^{2+}, pH=5—7	»	Бесцветная	418

Индикатор	Титруемые катионы	Окраска		Литература
		избыток катиона	избыток индикатора	
4-Сульфо-1,2-нафтохинон-2-семикарбазон	Bi^{3+}, pH=1,7—2,8 Pb^{2+}, pH=5,5—6,8	Пурпурная	Желтая	*418*
3-Нитрозо-4-гидроксикумарин	Fe^{3+}, pH=3,5—5	Синяя	Бесцветная	*419*
Флореин	РЗЭ, Pb^{2+}, Bi^{3+}, pH=4—5	Красно-фиолетовая	Желтая	*420*
4-Сульфо 1 амино-(N, N-дикарбоксиметил)-нафталин	Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, pH=4—10	Нет флуоресценции	Синяя флуоресценция	*421*
1-Аминометил-(N, N-дикарбоксиметил)-2-гидрокси-3-карбоксинафталин	Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, pH=10—12	Зеленая флуоресценция	Нет флуоресценции	*422*
Тиомалеиновая кислота	Fe^{2+}, pH=8	Фиолетовая	Желтая	*423*
Сукцинимид	Co^{2+}, pH=9,5—11	Синяя	Светло-бурая	*424*
2,3-Дигидроксипиридин	Fe^{3+} pH<2	»	Бесцветная	*422*
Глиоксальбис(2-гидроксианил)	Mg^{2+}, Ca^{2+}, pH=12	Красная	»	*425*
4-(4-Сульфо-1-азобензол)-4-гидроксидифенил	Cu^{2+}, pH=5—6,5	Розовая	Зеленая	*426*
1-(2-Гидроксибензол-азо)-2-нафтол	Sc^{3+} (ацетон), pH=3,6—4,5	Малиновая	Оранжевая	*427*
Бирюзон	Ca^{2+}, Pb^{2+}, pH=13	Красная	Синяя	*428*
Кальконанизидиды	Ca^{2+}, pH=12,5	Красно-фиолетовая	»	*429*
2-(2-Гидроксибензол-1-кетоазо)-1-нафтол-4-сульфокислота	Tl^{3+}, Th^{4+}, pH≈0 Hg^{2+}, pH=1 Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, La^{3+}, UO_2^{2+}, pH=3,5 Cd^{2+}, Bi^{3+}, pH=4,5	Пурпурная	Желтая	*430*

Индикатор	Титруемые катионы	Окраска: избыток катиона	Окраска: избыток индикатора	Литература
2-(2-Гидроксинафталин-3-кетоазо)-1-нафтол-4-сульфокислота	Tl^{3+}, Th^{4+}, pH≈0 Hg^{2+}, pH=1 Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, La^{3+}, UO_2^{2+}, pH=3,5 Cd^{2+}, Bi^{3+}, pH=4,5	Пурпурная	Желтая	430
2-(2-Тиазолилазо)-бензол	Ni^{2+}, pH=10	Сине-фиолетовая	Красная	431
1-(2-Тиазолилазо)-3-карбокси-2-нафтол	In^{3+}, pH=3—5	Фиолетовая	Желтая	432
2-(2-Тиазолилазо)-1-нафтол	Cu^{2+},	Синяя	Оранжевая	433
Пиридил-2-азобензол	Bi^{3+}, pH=1	Фиолетовая	Желтая	433
ПАН	Hg^{2+}, pH=5,6 Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, pH=10	Красно-фиолетовая	»	433
1-(2-Пиридилазо)-4-нафтол	In^{3+}, pH=3	Фиолетовая	»	433
2-(2-Пиридилазо)-1-нафтол	Tl^{3+}, pH=2	Сине-фиолетовая	»	433
7-(2-Пиридилазо)-8-гидроксихинолин	Tl^{3+}, pH=1,8—2,5 Cu^{2+}, pH=3	Фиолетовая	»	434
1-(2-Хинолилазо)-2-фенантрол	Cu^{2+}, Hg^{2+}, pH=6—9 Co^{2+}, pH=8—9	Розовая	»	435
Азоксин Ц	Cu^{2+}, pH=10	Зеленая	Розовая	436
7-(4 Сульфо-1-нафтилазо)-5-сульфо-8-гидроксихинолин	In^{3+}, pH=3	Желтая	Фиолетовая	434
3-Гидрокси-1-(4-сульфофенил)-триазен	Fe^{3+}, pH=0—2,5	Синяя	Желтая	437
3-Гидрокси-1-(2-карбокси-4-сульфофенил)-3-фенилтриазен	Fe^{3+}	Голубая	Розовая	438
Алюминон	Cu^{2+}, pH=2—3	Розовая	Бледно-зеленая	439
Сульфохром	Fe^{3+}, pH=2,2	Синяя	Красная	440
Солохром яркий фиолетовый RS	Fe^{3+}, pH=0,7—2,4	Фиолетовая	Желтая	441

Таблица 18. Окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	Окраска		Литература
	восстановленная форма	окисленная форма	
Нафтидин	Бесцветная	Красная	*442*
3,3'-Диметилнафтидин	»	»	*442*
Замещенные дифениламина	»	»	*443—445*
N-Нитрозодифениламин	»	Фиолетовая	*446*
4-Нитробензолазорезорцин	Оранжевая	Желтая	*447*
Тропеолин I	Желтая	Зеленоватая	*447*
2-(4-N, N-Диэтиламинобензолазо)-7-оксо-5,5-диметил-4, 5, 6, 7-тетрагидробензтиазол	Бесцветная	Синяя	*448*
Хромотроп 2Б	Голубая	Желтоватая	*449*
Бриллиантовый крезиловый синий (голубой)	Синяя, зеленая	Желтая, розовая	*450*
Капри синий	Фиолетовая	Розовая	*451*
Метилбензофеноксазон	Бесцветная	Оранжевая	*452*
Дибензофеноксазон	»	»	*452*
N-Замещенные фентиазина	»	Красная	*453—456*
	»	Оранжевая	*454—456*
	»	Красная	*456*
Родамин В	Оранжево-красная	Желтая	*457*
Ксиленоловый синий	Синяя	Бесцветная	*449*
2,5-Бис(β-гидроксиэтиламино)-терефталевая кислота	Бесцветная	Красная	*457*
Трисдипиридилжелезо сульфат	Оранжево-красная	Желтая	*457*
Ферроин	»	Бесцветная	*458*

ЛИТЕРАТУРА

1. *Духота В. А., Федосеев П. Н.* — Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1967, № 2, с. 141—144.
2. Авт. свид. 205360, кл. 421, 3/02, 1964; РЖХим, 1969, 1Г15.
3. Пат. ФРГ 1294072, кл. 42,1,3/50, 1958; РЖХим, 1970, 21Г18.
4. Японск. пат. 1113650, кл. 113 А 22, 1963; РЖХим, 1968, 7Г8П.
5. *Flascka H., Weiss R.* — Mikrochim. acta, 1968, S. 243—248.
6. *Кобяк Г. Г.* — Уч. зап. Пермск. ун-та, 1965, т. 9, вып. 4, с. 183—192.
7. *Robinson J. R., Stelmach H., Erikson S. P.* — Anal. Chem., 1970, v. 42, p. 495—498.
8. *Брумберг Е. М., Павел И. А., Столяров К. П.* — ЖАХ, 1950, т. 5, с. 195—199

9. *Арбузов Г. А., Кузнецов А. Р, Павлов Н. Н.* — Зав. лаб., 1961, т. 27, с. 225—226.
10. *Heyrovsky A.* — Anal. chim. Acta, 1960, v. 22, p. 405.
11. *Aström O.* — Anal. chim. Acta, 1977, v. 88, p. 17—23; 1978, v. 97, p. 259—267; 1979, v. 105, p 67—75.
12. *Damokos T., Havas J.* — Hung. Sci. Instrum., 1976, № 36, p. 7—12; 1978, № 44, p. 11—17; Magy Kem. Fol., 1976, v. 82, p. 453—455; 1977, v. 83, p. 383—384; Talanta, 1977, v. 24, p. 335—338; РЖХим, 1976, 23Г6; 1977, 12Г10; 1979, 23Г13.
13. *Немодрук А. А., Безрогова Е. В.* Фотохимические реакции в аналитической химии. М., Химия, 1972, с. 167.
14. *Додин Е. И.* Фотохимический анализ. М., Металлургия, 1979.
15. *Sympson R. F., Hunter W. D.* — Anal. Chem., 1969, v. 41, p. 2064—2069.
16. *Dollinger P., Tölgyessy J.* — Chem. listy, 1970, v. 64, p. 253—273.
17. *Яцимирский К. Б.* Кинетические методы анализа. М., Госхимиздат, 1963. 190 с.
18. *Федорова Т. И., Яцимирский К. Б.* — ЖАХ, 1967, т. 22, с. 283—285.
19. *Федорова Т. И.* и др. — ЖАХ, 1975, т. 30, с. 59—62.
20. *Райзман Л. П., Сенягина Т. В., Уварова Н. П.* — ЖАХ, 1974, т. 29, с. 1157—1159.
21. *Резник Б. Е., Чуйко В. Т., Вершинина В. И.* — ЖАХ, 1972, т. 27, с. 395—397.
22. *Weisz B., Muschelknautz U.* — Z. anal. Chem., 1966, Bd. 215, S. 17—23.
23. *Pantel S., Weisz H.* — Anal. chim. Acta, 1980, v. 116, p. 421—425.
24. *Weisz H., Pantel S.* — Z. anal. Chem., 1973, Bd. 264, S. 389—392.
25. *Weisz H., Janjic T.* — Z. anal. Chem., 1967, Bd. 227, S. 1—7.
26. *Гойзман М. С.* — ДАН СССР, 1969, т. 184, с. 599—601.
27. *Weisz H., Kiss T., Klockow D.* — Z. anal. Chem., 1969, Bd. 247, S. 248—252.
28. *Weisz H., Kiss T.* — Z. anal. Chem., 1970, Bd. 249, S. 302—303.
29. *Bustin D. I., Mocak J.* — Talanta, 1973, v. 20, p. 1185—1190, 1191—1198.
30. *Hofbauerova H., Mocak J., Bustin D. I.* — Chem. Zvesti, 1974, v. 28, p. 609—613; РЖХим, 1975, 6Г82.
31. *Walther H. J., Knaack D.* — Acta hydrochim. e. hydrobiol., 1974, v. 2, p. 471—498; РЖХим, 1975, 17Б1656.
32. *Nishida H., Takagi M., Ueno K.* — Bunseki kagaku, 1980, v. 29, p. 74—77; РЖХим, 1980, 17Г140.
33. *Palma R. J., Reinbold P. E., Pearson K. H.* — Anal. Lett., 1969, v. 9, p. 553—564; РЖХим, 1970, 9Г70.
34. *Pearson K. H., Kirschner S.* — Anal. chim. Acta, 1969, v. 48, p. 339—348; 1970, v. 49, p. 497—504.
35. *Caldwell D. L., Reinbold P. E., Pearson K. H.* — Anal. Chem., 1970, v. 42, p. 416—418.
36. *Pearson K. H., Baker J. R., Reinbold P. E.* — Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 2090—2093.
37. *King J. A., Pearson K. H.* — Anal. Lett., 1979, v. A12, p. 811—829; РЖХим, 1980, 3Г99.
38. *Mirti P.* — Anal. chim. Acta, 1974, v. 69, p. 69—77.

39. *Sarudi I.* — Z. anal. Chem., 1972, Bd. 260, S. 111—116.
40. *Jahr K. F. e. a.* — Angew. Chem., 1966, Bd. 78, S. 304, 1967, Bd. 79, S. 690—691.
41. *Jahr K. F., Wiese G., Uttech R.* — Z. anal. Chem., 1968, Bd. 241, S. 110—121.
42. *Wiese G., Wunsch J.* — Z. anal. Chem., 1978, Bd. 256, S. 113—116; 1972, Bd. 260, S. 111—114; 1974, Bd. 272. S. 342—346.
43. *Wiese G., Lang H.* — Z. anal. Chem., 1971, Bd. 255, S. 261—263; Z. phys. Chem., 1973, Bd. 85, S. 24—37.
44. *Curran D. J. e a.* — Anal. Chem., 1966, v. 38 p. 1746—1749; 1970, v. 42, p. 373—377; 1971, v. 43, p. 1338—1340.
45. *Blanchette A. R., Curran D. J.* — Talanta, 1978, v. 25, p. 1—7.
46. *Корсаков В. Г.* — Труды Сибирск. технол. ин-та (Красноярск), 1970, Сб. 43, с. 118—120, 121—125.
47. *Evans D. E.* — J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, № 23, p. 2387—2389.
48. *Bos M., Lely J., Lengton W.* — Anal. chim. Acta, 1979, v. 108, p. 309—313.
49. *Киба Т., Окуяма Е., Камбара Т.* — Bunseki kagaku, 1974, v. 23, p. 81—93; 664—669; РЖХим, 1974, 19Г307, 22Г15.
50. *Megargle R., Jones G., Rosenthal D.* — Anal. Chem., 1969, v. 41, p. 1214—1219.
51. *Simpson R. B., Irving H. M., Smith J. S.* — Anal. chim. Acta, 1979, v. 55, p. 169—177.
52. *Bruckenstein S., Vandenborgh N.* — Anal. Chem., 1966, v. 38, p. 687—692
53. *Усанович М., Сумарокова Т., Невская Ю.* — ДАН СССР, 1954, т. 98, с. 617—818.
54. *Geilmann W., Bartling H.* — Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta, 1942, Bd. 30, S. 217.
55. *Belcher R.* — Talanta, 1968, v. 15, p. 357—366.
56. *Kanshik R. L., Bhatnagm M. S., Prosad R.* — J. Indian Chem. Soc., 1976, v. 53. p. 853
57. *Куркова Т. Н., Раманаускас Э. И., Буникене Л. В.* — В кн.: Тезисы докладов третьей Всесоюзной конф. по аналит. химии. Часть 1, Минск, 1979, с. 251.
58. *Belcher R. e. a.* — Talanta, 1976, v. 23, p. 541—543; 1977, v. 24, p. 590—592.
59. *Gawargious J. A.* — Mikrochim. Acta, 1972, p. 641.
60. *El. Shahat M.* — Z. anal. Chem., 1978, Bd. 289, S. 368.
61. *Awad W. I., Hassan S. S., Elsayes M. B.* — Mikrochim. Acta, 1969, p. 688—693.
62. *Gawargious Y. A., Besada A.* — Talanta, 1975, v. 22, p. 757—760.
63. *Belcher R., Hamya J. W., Townshend A.* — Anal. chim. Acta, 1970, v. 49, p. 570—572.
64. *Hamya J. W., Townshend A.* — Talanta, 1972, v. 19. p. 141—146.
65. *Besada A.* — Z. anal. Chem., 1974, Bd. 271, S. 368.
66. *Спиридонова С. И.* — Ж. прикл. хим., 1949, т. 22, с. 1284—1291.
67. *Caley E. R., Habboush A.* — Anal. Chem., 1963, v. 33, p. 1616—1633.
68. *Никитин Е. К., Спиридонова С. И.* — В кн.: Физико-химические исследования свойств простых и комплексных соединений. Саратов, изд. Саратовского ун-та, 1968, с. 143—148.

69 *Спиридонова С Н* — Ж прикл хим 1947 т 20 с 635—641, 1959 т 32 с 1268—1274
70 *Гайворонская И Я Никитин Е К* — ЖАХ, 1967, т 22, с 461—462
71 *Suri S K* — Talanta, 1970, v 17, p 577—582, 1972, v 19, p 804—807, 1974 v 21, p 604—608
72 *Lumb E C, Winsor P A* — Analyst, 1952 v 77, p 1012—1016
73 *Коренман И М* Экстракция в анализе органических веществ. М, Химия, 1977 200 с
74 *Карабаш А Г* — ЖАХ, 1953, т 8, с 140
75 *Бабенко А С* — Зав лаб, 1959, т 25, с 653
76 *Карякин Ю В* Кислотно основные индикаторы М—Л, Госхимиздат, 1951 197 с
77 *Бишоп Э* Индикаторы М, Мир, 1976, т 1, 238 с
78 *Коренман И М, Гурьев И А* — ЖАХ, 1975, т 30, с 1898
79 *Behrends K* — Z anal Chem, 1970, Bd 250, S 241—246
80 *Mohammed H Y, Cantwell F F* — Anal Chem, 1980, v 52, p 555—557
81 *Epton S R* — Nature, 1947, v 160 p 795—796
82 *Veldhuis B* — Anal Chem, 1960, v 32, p 1681—1682
83 *Blickenstaff R T, Schaeffer J R, Kathman G G* — Anal Chem, 1954 v 26 p 746—748
84 *Reid V W* — Ienside 1967, v 4, p 292
85 *Шахтахтинский Г Б, Асланов Г А* Арсенатный метод иодометрического определения магния и кальция Баку, изд АН АзербССР 1966
86 *Вердизаде 4 А* Автореф докт дис, Баку, 1965
87 *Gibson N A White R A* — Anal chim Acta, 1955, v 12, p 115, 413, v 13, p 546
88 *Иванчев Г* Дитизон и его применение М, Издатинлит, 1961. 450 с
89 *Коренман И М, Кулешова Н В* — В кн Физико химические методы анализа Горький, Изд Горьковского ун та, 1979 с 16—17
90 *Still E* — Talanta, 1965 v 12 p 817
91 *Sindwani S K, Dutt Y, Singh R P* — Z anal Chem, 1971, Bd. 256, S 129—130, 1972, Bd 258, S 366—367, 1972 Bd 259, S 286; 1972, Bd 261, S 392—393
92 *Коренман И М, Арефьева Р П* — ЖПХ, 1978, т 51, с 957—959
93 *Sasaki Y* — Bunseki kagaku, 1977, v 26, p 601—605, РЖХим, 1978, 5Г108
94 *Rao A L, Shekhar C, Singh S* — Indian J Chem, 1976, v 14A, p 636—637, Talanta, 1975, v 22 p 76—77
95 *Шилов Е А* — ЖАХ, 1948 т 3, с 232—233
96 *Карабаш А Г* — Труды комиссии по анал хим, 1954 т 5(8), с 279—281
97 *Lux H, Niedermaier T, Petz K* — Z anal Chem, 1959, Bd 171, S 173—176
98 *Живописцев В П* — Труды комиссии по анал хим, 1960 т 11, с 52
99 *Живописцев В П и др* — ЖАХ, 1972, т 27, с 2024—2027, Зав лаб 1970, т 38, с 1028—1029 в кн Применение производных пиразолона в аналитической химии, Пермь, 1977, с. 120—127

100. *Акимов В. К., Бусев А. И., Торонджадзе Д. Д.* — Уч. записки Пермского ун-та, 1974, № 324, с. 183—186.
101. *Selig W.* — Z. anal. Chem., 1978, Bd. 289, S. 269—271.
102. *Maggio F.* — Ann. chimica, 1967, v. 57, p. 47.
103. *Srivastava T. N.* — Indian J. Appl. Chem., 1963, v. 26, p. 100.
104. *Smith G. F., Wilkins O. H.* — Anal Chim. Acta, 1953, v. 8, p. 209.
105. *Madej A., Rokosz A.* — Chem. analit., 1976, v. 21, p. 271—280.
106. *Van Hall C., Stone G.* — Anal Chem., 1955, v. 27, p. 1580.
107. *Saxena A. K.* — Chim. anal., 1971, v. 53, p. 567—568; РЖХим, 1972, 4Г263.
108. *Haas W.* — Mikrochim. acta, 1962, p 738.
109. *Bates R. G., Hetzer H. B.* — Anal. Chem., 1961, v. 33, p. 1285.
110. *Тананаев И. В., Левина М. И.* — Зав. лаб., 1945, т. 11, с. 804.
111. *Козаков Б. И., Емжин В. В., Черкесов А. И.* — Зав. лаб., 1967, т. 33, с. 697.
112. *Baumann E. W.* — Anal. Chem., 1970, v. 42, p. 110—111.
113. *Уманская Т. А., Гульдина Е. И., Зверькова М. С.* — Зав. лаб., 1940, т. 9, с. 142.
114. *Hussain R. C., Appala R.* — Curr. Sci., 1972, v. 41, p. 230—231; РЖХим, 1972, 16Г84.
115. *Wawrzyezek W., Wisniewski W.* — Z. anal. Chem., 1970, Bd. 249, S. 366—369.
116. *Бусев А. И., Типцова В. Г.* — Изв. вузов, Химия и хим. технол., 1958, № 3, с. 486.
117. *Siska E.* — Hung. Sci Instrum., 1975 № 33, p. 13—17; РЖХим, 1976, 10Г134.
118. *Yoshida H.* — Бунзеки кагаку, 1977, v. 26, p. 461—465.
119. *Рао А. Л., Пури Б. К.* — ЖАХ, 1973, т. 28, с. 183—185.
120. *Басаргин Н. Н., Ногина А. А.* — Труды комиссии по анал. хим., 1969, т. 17, с. 331—337.
121. *Саввин С. Б., Акимова Т. Г., Дедкова В. П.* Органические реагенты для определения Ba^{2+} и SO_4^{2-}. М., Наука, 1971. 192 с.
122. *Selig W.* — Mikrochim Acta. 1975, № 6, p. 665—674.
123. *Harzdorf C.* — Z. anal. Chem., 1972, Bd. 262, S. 167—170.
124. *Саввин С. Б. и др.* — Труды комиссии по анал. хим., 1969, т. 17, с. 322—330; ЖАХ, 1975, т. 30, с. 120—126.
125. *Симонова Л. Н., Андреева И. М.* — ЖАХ, 1971, т. 26, с. 917—920.
126. *Петрова Е. И.* — ЖАХ, 1971, т. 26, с. 402—403.
127. *Budesinsky B.* — Anal. Chem., 1965, v. 37, p. 1159; Microchem. J., 1969, v. 14. p. 242—248.
128. *Archer E. E., White D. C., Mackison R.* — Analyst, 1971, v. 96, p. 879—880.
129. *Кузнецов В. В.* — Зав. лаб., 1972, т. 38, с. 1197—1198.
130. *Басаргин Н. Н., Никитина Н. А.* — Зав. лаб., 1966, т. 32, с. 517—519.
131. *Саввин С. Б., Дедков Ю. М., Макарова В. П.* — ЖАХ, 1962, т. 17, с. 43—47.
132. *Кузнецов В. И., Басаргин Н. Н.* — Зав. лаб., 1965, т. 31, с. 538—541.
133. *Dubois L. e. a.* — Microchim. Acta, 1962, p. 269—279.
134. *Sommer L., Janoščova L.* — Coll. Czech. Chem. Comm., 1971, v. 33, p. 101—109.
135. *Naumann R., Weber C.* — Z. anal. Chem, 1971, Bd. 253, S. 111—113.

136. *Kesavan S., Gard B., Singh R.* — Talanta, 1977, v. 24, p. 51—52; 1978, v. 25, p. 619—632.
137. *Brantaer H.* — Mikrochim. Acta, 1962, p. 125—127.
138. *Sen P., Bahadur K.* — Talanta, 1974. v. 21, p. 968—970.
139. *Максимычева З. Т., Андрушко Г. С., Талипов Ш. Т.* — ДАН УзбССР, 1971, № 3, с. 26—27; РЖХим, 1971, 19Г70.
140. *Кульберг Л. М.* — Труды комиссии по анал. хим., 1957, т. 5, с. 186—196.
141. *Czerniawaki M. e. a.*— Chem. anal, 1973, v. 18, p. 163—167.
142. *Hluchan E. H., Scdiak M., Jeńik M.* — Chem. zvesti, 1969, v. 23, p. 219—223; РЖХим, 1969, 21Г133.
143. *Rai S. J., Cupta P. S., Saxena O. C.* — Microchem. J., 1973, v. 18, p. 262—266.
144. *Сергеев Г. М., Коренман И. М.* — В кн.: Физико-химические методы анализа, Горький, 1977, вып. 2, с. 57—58; 1978, вып. 3, с. 40—42; Зав лаб., 1977, т. 43, с. 1306—1308; Координац. хим, 1978, т. 4, с. 1300—1305.
145. *Rai S. J., Krishnamurthy J., Saxena O.* — Rev. roum chim., 1974, v. 25, p. 577—578
146. *Saxena S, Pandey J.*— Z. anal. Chem., 1973, Bd. 263, S. 208.
147. *Kolthoff I. M.* — Anal. Chem., 1979, v. 51, p. 1R—22R.
148. *Возисова В Ф., Подчайнова В. Н.* — Изв. вузов, Химия и хим. технол., 1967, т. 10, с. 115—116.
149. *Полуэктов Н. С., Алакаева Л. А., Тищенко М. А.* — ЖАХ, 1971, т. 26, с. 181—183; Зав. лаб., 1971, т. 37, с. 394—395.
150. *Калиниченко Л. П., Калиниченко И. И.* — ЖАХ, 1962, т. 17, с. 840—843
151. *Коротун М. В.* — Изв. вузов, Химия и хим. технол., 1969, т. 12, с. 1296—1297.
152. *Жданов А. К., Баркударьян А. А.* — Научные труды Ташкент. ун-та, 1977, № 539, с. 71—79
153. *Бабко А. К., Целинский Ю. К.*— ЖАХ, 1965, т. 24, с. 259—261.
154. *Целинский Ю. К.* — Укр. хим. журн., 1968, т. 34, с. 1059—1062.
155. *Коваленко П. Н., Иванова З. И., Пояркова И. Ф.* — Труды комиссии по анал. хим., 1969, т. 17, с. 381—383.
156. *Сасана И.* — Бунсэки кагаку 1967, v. 16, p. 1199—1203.
157. *Сонгина О. А., Бессарабова И. М.* — Зав. лаб, 1973, т. 39, с. 641—655.
158. *Яцимирская К. Б., Асташева А. А.* — ЖАХ, 1956, т. 11, с. 442—446.
159. *Verma K. C., Swaminathan K., Kumar S.* — Mikrochim. Acta, 1978, p. 191—196.
160. *Wronski M.* — Z. anal. Chem., 1959, Bd. 169. S. 351—355; Bd. 171, S. 177; 1960, Bd. 174, S. 280—281.
161. *Bose S., Sahasiabaddhey M., Verma K.* — J. Indian Chem., Soc., 1977, v. 54, p. 917—918.
162. *Пилипенко А. Т. и др.* — Укр. хим. журн., 1975, т. 41, с. 951—955; 1980, т. 46, с. 535—540.
163. *Арендарюк Е. Н., Пилипенко А. Т.* — Укр. хим. журн., 1978, т. 44, с. 1098—1099.
164. *Сонгина О. А., Оспанов Х. К., Рождественская З. Б.*— ЖАХ, 1965, т. 20, с. 55—58.
165. *Усатенко Ю. И., Даниленко Е Ф.* — Зав. лаб., 1970, т. 36, с. 915—916.

166. *Сонгина О. А. и др.* — ЖАХ, 1967, т. 22, с. 1170—1174.
167. *Сонгина О. А., Оспанов Х. К., Китайгородская В. Я.* — ЖАХ, 1970, т. 25, с. 482—484.
168. *Батяев И. М., Виноградов И Г., Лобов Б. И.* — ЖПХ, 1973, т. 46. с. 1652—1656.
169. *Bhatt I. M., Soni K. P.* — Indian J. Appl Chem, 1969, v. 32, p. 125, 135—138, 139—142, 1971, v. 34, p. 8—13; РЖХим, 1970, 9Г63, 64.
170. *Геворян А. М., Ходеев В А., Талипов Ш. Т.* — Узб. хим. журн, деп., см. РЖХим, 1979, 8Г132.
171. *Усатенко Ю. И., Тулюпа Ф. М, Баркалов В. С.* — Зав. лаб, 1966, т. 32, с. 787—790.
172. *Bode H., Nikolovski A.* — Z. anal. Chem., 1967, Bd. 226, S. 49—61.
173. *Asano Y. e. a.* — Anal. Chem., 1978, v. 50, p. 1221—1222.
174. *Pitombo L., Oliveira G. Neto.*— Anal. chim. Acta, 1975, v. 75, p. 401—407.
175. *Бабко А. К., Целинский Ю. К.* — Укр. хим. журн., 1969, т. 35, с. 984—985.
176. *Супрунович В. И., Усатенко Ю. Н., Величко В. В.* — Зав. лаб, 1970, т. 36, с. 652—656; Укр. хим. журн., 1973, т. 39, с. 488—493; ЖАХ, 1965, т. 20, с. 800—806.
177. *Банковский Ю. А.* Химия внутрикомплексных соединений меркаптохинолина. Рига, Зинатне, 1978. 488 с.
178. *Боговина В. И. и др.* — Зав. лаб., 1966, т. 32, с. 412—413; ЖАХ, 1965, т. 20, с. 951—954.
179. *Бессарабова И. М., Захаров В. А., Сонгина О. А.* — Зав. лаб, 1968, т, 34, с. 936—937; ЖАХ, 1970, т. 25, с. 879—883.
180. *Захарова Э. П., Коваленко П. Н., Иванова З. И.* — Зав. лаб., 1969, т. 35. с. 407—409.
181. *Усатенко Ю. И., Супрунович В. И., Куликовская Ж. Б.* — ЖАХ, 1970, т. 25, с. 1890—1893.
182. *Сонгина О. А., Захаров В. А., Бессарабова И. М.* — ЖАХ, 1972, т. 27, с. 1121—1124; 1974. т. 29, с. 998—1002.
183. *Берзина В. К., Янсон Э. Ю., Седола В.* — Уч. записки Латв. ун-та, 1967, т. 88, с. 75—82, 89—92.
184. *Coulter B., Bush D.* — Anal. chim. Acta, 1970, v. 51, p. 431—436.
185. *Ваиль Е. И., Кремер В. А., Черняева З. Н.* — Зав. лаб., 1968, т. 34, с. 784—785.
186. *Pryszczewska M., Krzeszowska E.* — Talanta, 1971, v. 18, p. 639—641.
187. *Норенко Г. М, Филенко А. И.* — ЖАХ, 1972, т. 27, с. 775—777.
188. *Луговой С. В., Чернова Т. И.* — Изв. вузов, Химия и хим. технол., 1970, т. 13, с. 759; ЖАХ, 1973, т. 28, с. 991.
189. *Сухоручкина А. С., Усатенко Ю. И.* — Межвузовский научно-техн. сборник, 1967, вып. 7, с. 81—86; РЖХим, 1968, 10Г46.
190. *Саркисова И. А., Коваленко П. Н., Иванова З. И.* — Зав. лаб., 1967, т. 33, с. 1057—1059.
191. *Kalbus G. E., Wesley R. D., Kalbus L. H.* — Analyst, 1971, v. 96, p. 488—493.
192. *Геворян А. М., Талипов Ш. Т, Хадеев В. А., Костылев В. С.* — ЖАХ, 1979, т. 34, с. 1791—1794.
193. *Тараян В. М., Погосян А. Н.* — Изв вузов, Химия и хим. технол, 1969, т. 12, с. 728—732.

194 *Шапошникова Г В, Голораян Н Г* — Арм хим журн, 1974, т 27, с 373—376
195 *Тулюпа Ф М Баркалов В С, Уватенко Ю И* — ЖАХ, 1967, т 22, с 399—405
196 *Chattopadhyay S S* — Indian J Chem, 1970, v 8, p 1142—1143, 1971, v 9, p 720—721
197 *Tanaka J, Odo J, Koriya K* — Bunseki kagaku, 1977, v 26, p 60—63
198 *Deshmukh G S, Saraswathi K* — Indian J Chem, 1965, v 3, p 489, 1969, v 7, p 827, Bull Chem Soc Japan, 1967, v 40, p 1545
199 *Сухорукина А С, Постникова В А, Усатенко Ю И* — Зав лаб, 1973, т 39, с 917—920
200 *Deshmuck G S, Nandi R K* — Chem a Ind, 1969, № 20, p 635, РЖХим, 1970. 2Г78, Z anal Chem, 1969, Bd 248, S 170—172
201 *Усатенко Ю И, Гарус З Ф, Тулюпа Ф М* — В кн Хим технология Харьков, 1968, т 14, с 23
202 *Усатенко Ю И, Сигало Л И* — Зав лаб, 1973, т 39, с 784—786, ЖАХ, 1974, т 29, с 35—39
203 *De P K, Dutt N K* — Indian J Appl Chem, 1967, v 30, p 173
204 *Галлай З А, Шеина Н М, Поликарпова Н В, Вилкова О М* — ЖАХ, 1976, т 31, с 921—924
205 *Овсепян Е И, Сираканян М А* — Арм хим журн, 1968, т 21, с 936
206 *Бусев А И, Симонова Л Н, Арутюнян А А* — ЖАХ, 1972, т 27, с 1209—1211
207 *Багдасаров К Н, Горбачевская Т М* — Изв вузов, Химия и хим технол, 1974, т 17, с 133—134
208 *Волошина В В, Усатенко Ю И, Аришкевич А М* — Зав лаб, 1970, т 36, с 530—534
209 *Аришкевич А М, Усатенко Ю И, Волошина В В* — ЖАХ, 1969, т 24, с 1069—1076
210 *Аришкевич А М, Алыбина А Н* — Зав лаб, 1967, т 33, с 692—695, 1367—1369
211 *Сурмии А М Усатенко Ю И, Аришкевич А М* — Зав лаб, 1967, т 33, с 927—939
212 *Крюкова Л В, Усатенко Ю. И* — Зав лаб, 1975, т 41, с 387—389
213 *Shoma S C, Mazumdar M, Basu A* — J Indian Chem Soc, 1976, v 53, p 1140—1148
214 *Усатенко Ю И, Заморская Т В* — Зав лаб, 1963, т 29, с 291—293, 1964, т 30, с 270—272
215 *Spinola A C, Amorin A M, Nogueira J O* — In Proc 18 Int Conf Coordinat Chem, San Paulo, 1977, p 179, РЖХим, 1978, 18Г176
216 *Горбаткова Б Х, Русина О Н* — ЖАХ, 1976, т 31, с 2147—2149
217 *Hopkala H, Przyborowski L* — Chem Analit, 1975, v 20, p 785—790
218 *Черноморченко Л И, Ахметшин А Г, Чуйко В Т* — ЖАХ, 1971, т 26, с 691—696, 1101—1104
219 *Греков А П Швайка О П* — ЖАХ 1960, т 15, с 731—733
220 *Matrka M, Sagner Z Spěvak A* — Chem prum, 1972, v 22, p 127—128 551—552, РЖХим, 1972, 17Г214 1973 7Г220

221. *Danehy J. P., Elia V. J.* — Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 1281—1284.
222. *Matrka M., Veřisova E., Spěvak A.* — Chem. listy, 1968, v. 62, p. 460—463.
223. *Murty C.* — J. Indian Chem. Soc., 1974, v. 51, p. 1045—1048; Talanta, 1972, v. 19, p. 40—49.
224. *Dutt E.* — Analusis, 1973, v. 2, p. 268—270.
225. *Торопова В. Ф., Дегтярева В. Н.* — Изв. вузов, Химия и хим. технол., 1974, т. 17, с. 175—178; ЖАХ, 1974, т. 29, с. 757—760.
226. *Берка А., Вултерин Я., Зыка Я.* Новые редокс-методы в аналитической химии. М., Химия, 1968, 318 с.
227. *Barek J., Berka A., Korečkova J.* — Microchem. J., 1977, v. 22, p. 484—488.
228. *Chand V., Swatanter K.* — Z. anal. Chem., 1973, Bd 267. S. 44.
229. *Berka A., Barek J., Caforkova M.* — Microchem. J, 1980, v. 25, p. 111—116.
230. *Hanif M., Dolezal J., Zyka J.*— Macrochem. J., 1971, v. 16, p. 290—295.
231. *Sramkova B., Zyka J.* — Microchem. J., 1974, v. 19, p. 295—305.
232. *Verma K., Ahmed J., Bose S.* — Z. anal. Chem, 1976, Bd. 278. S. 128.
233. *Muhammad H., Muhammad S., Zaforullah S.* — Pakistan J. Sci., 1973, v. 16, p. 265—267; 1974, v. 17, p. 91—92; РЖХим, 1975, 14Г192; 1976, 15Г143.
234. *Hanif M. e. a.* — Mikrochim. Acta, 1976, p. 625—633.
235. *Хадеев В. А., Мухамеджанов Д.* — Зав. лаб., 1970, т. 36, с. 1443—1446.
236. *Sharma D. N., Sharma P. D., Gupta Y. K.* — Anal. chim. Acta, 1976, v. 81, p. 437—438.
237. *Syamsunder S., Murthy T. K.* — Curr. Sci, 1972, v. 41, p. 503; РЖХим, 1973, 2Г26.
238. *Singh E., Nathan R, Gupta P.* — J. Indian Chem. Soc., 1975, v. 52, p. 368—369.
239. *Sagi S. R., Ramana K. V., Faju G.* — Z. anal. Chem., 1974, Bd. 272, S. 208.
240. *Murthy N., Rao Y., Satyanarayana V.* — J. Indian Chem. Soc., 1978, v. 55, p. 686—688.
241. *Rukmini N., Kavitha V.* — J. Indian Chem. Soc., 1978, v. 55, p. 660—661.
242. *Николаев Г. Н., Цеханский Р. С., Федоров Ю. А.* — ЖАХ, 1978, т. 33, с. 999—1001.
243. *Sympson R. F., Larsen R. P., Meycr R. J., Oldham R. D.* — Anal. Chem., 1965, v. 37, p. 58.
244. *Kopeć T., Pzeezutko W.* — Chem. Anal., 1976, v. 21, p. 467—473.
245. *Karaivanov S., Dimitrov D., Magaeva S.* — Z. anal. Chem., 1969, Bd. 244. S. 319—320.
246. *Гейн Л. Г., Рубцов В. К., Сумбайкина З. А.* — ЖАХ, 1973, т. 28, с. 1432—1433.
247. *Shahine S., Ismael N.*— Mikrochim. Acta, 1979, p. 371—374.
248. *Bruttel B., Ruhlmann E., Wittwar C.* — Chimia, 1974, v. 28, № 2, p. 56—59; РЖХим, 1974, 15Г321.
249. *Fayez M., El Farras M.*— Pharmazie, 1975, v 30, p. 799; РЖХим, 1976, 11Г123
250 *Аблов А. В, Багыр Д Г.* — ЖАХ, 1960, т 15, с. 734—737.

251 Keyworth D A Stone K G — Anal Chem 1955 v 27 p 833—835
252 Тараян В М Меркуроредуктометрия Ереван, Изд Ереванск ун та, 1958
253 Тараян В М, Шапошникова Г Н, Ачорян Г С — Арм хим ж, 1973, т 26, № 1, с 25—29
254 Моисеев И В, Бородина Н Н Цветкова В Г — ЖНХ, 1961, т 6, с 543
255 Кошкин Н В — ЖАХ, 1963, т 18, с 1492—1496
256 Рублев В В, Шишкин Н В, Молодцова В И — Изв вузов, Химия и хим технол, 1974, т 17, с 470—473
257 Слисаренко В П, Жанталай Б Н, Чуйко В Т — ЖАХ, 1977, т 32, с 2260—2265
258 Kies H L — Anal chim Acta, 1978, v 98, p 183—184
259 Doane L M, Stock J T — Anal Chem, 1978, v 50, p 1891—1895
260 Wronski M — Talanta, 1977, v 24, p 347—354, Z anal Chem, 1971, Bd 253 S 24—27
261 Бусев А И, Тетерников Л И — ЖАХ, 1968, т 23, с 1134—1138, Talanta, 1978, v 23, p 433—438
262 Липсберге И У, Захарана В Я — В кн Тезисы докладов 3 й Всес конф по анал химии Часть 1 Минск, 1979, с 90—91
263 Mathurand N K, Narang C K Determination of Organic Compounds with N Bromosuccinimide and Allied Reagents N Y, Academic Press, 1975
264 Афанасьев Б Н — Усп хим, 1952, т 21, с 69—73
265 Mahadevappa D S, Anandamurthy A S — Curr Sci, 1974, v 43, p 246—248
266 Nair V R, Nair C C — Anal chim Acta, 1971, v 57, p 429—434
267 Gowda B T, Mahadevappa D S — Indian J Chem, 1977, v 15A, p 938—940
268 Paul R C e a — Talanta, 1975, v 22, p 311—312
269 Gowda N M, Mahadavappa D S — Talanta, 1977, v 24, p 470—472
270 Krishnamurthy N, Bullarao Y, Satyanarayana V — Z anal Chem, 1974, Bd 272 S 367
271 Matsuda T — Talanta, 1979, v 26 p 326—328
272 C G Nair, Labithakumari R, Senan P — Talanta, 1978, v 25, p 525—527
273 Ahmed M S, Mahadavappa D S — Indian J Chem, 1979, v A18, p 89—90
274 Yathirajan H S, Mahadavappa D S — Indian J Chem, 1979, v A18, p 274—278
275 Bark L S, Prachnabpaibun P — Anal chim Acta, 1976, v 87, p 505—509
276 Sarwar M, Rana A K Hamdani S P — Microchem J, 1971, v 16, p 184—187
277 Tiwari R D, Pande U — J Indian Chem Soc, 1974, v 51, p 112—116
278 Sarwar M, Zaidi S — Pakistan J Sci, 1977, v 20 p 235—236; РЖХим, 1979, 19Г183
279 Barakat M Z Doweidar S I — Microchem J, 1968, v 13, p 517, 1972, v 17, p 285—292

280 *Bognar J* — Nehezip musz egyet kozl 1975 v 22, p 67—76, 121—125 128 РЖХим 1976, 6Г156 158
281 *Ugadhyaya K N* — Z anal Chem, 1978, Bd 292, S 412
282 *Sarwar M e a* — Mikrochim Acta 1973, S 683—688
283 *Сарвар М, Тарин М, Хамид М* — ЖАХ, 1976, т 31, с 814—815, Z anal Chem, 1977, Bd 284, S 43
284 *Thibert R, Sarwar M* — Microchem J 1969, v 14, p 271—274
285 *El Abou H, Ayad M, Amer M* — Analyst, 1974, v 99, p 528—532
286 *Huber C O, Stapelfeldt H E* — Anal Chem, 1964, v 36, p 315
287 *Barakat M Z Shaker M* — Analyst, 1964, v 89, p 216
288 *Sarwar M, Butt K* — Mikrochim Acta, 1973, p 679—682
289 *Singh B, Nistandra S C, Verma B S* — Z anal Chem, 1971, Bd 257, S 348—349, 1972, Bd 258, S 366
290 *Barakat M Z, Atou M, Raoof M* — Anal Chem, 1974, v 34, p 777—779
291 *Gowda B T, Mahadevappa D S* — J Indian Chem Soc, 1978, v 55, p 342—345
292 *Laitinen H A, Boyer K W* — Anal Chem 1972, v 44, p 920—926
293 *Бабко А К, Пилипенко А Т* Фотометрический анализ М, Химия, 1974, 313 с
294 *Mears H, Selinger B* — Educ Chem, 1977, v 14, № 6, p 181, РЖХим, 1978, 12Г263
295 *Szekely E, Friedman F* — Isr J Chem, 1970, v 8, p 72, РЖХим, 19Г1, 67140
296 *Черкесов А И* — ЖАХ 1960, т 15, с 651—655
297 *Vallant H* — Mikrochim Acta, 1969, p 436—440
298 *Verma K* — Mikrochim Acta 1977, p 181—186
299 *Muller Mulot W* — Z anal Chem, 1967, Bd 226, S 266—272
300 *Туров П П, Турова Л С* — ЖАХ, 1970, т 25, с 934—939
301 *Jercan E, Milotin I, Mainerici M* Rev chim, 1977, v 28, p 998—1000
302 *Гурьев И А, Борисова И А, Калугин А А, Рыбакова Т П* — Деп в ОНИИ ГЭХИМ, Черкассы, № 2804179, РЖХим, 1979, 20Г167
303 *Cioitoru G, Popa G* — An Univ Bucuresti, Chim, 1967 v 16, № 1, p 53—55, РЖХим, 1969, 10Г123
304 *Норкус П К, Янкаускас Ю Ю* — ЖАХ, 1972, т 27, с 2421—2423, 2424—2426, 1973, т 28, с 127—129
305 *Vulterin J, Straka P* — Sb VSCHT, Praze, 1976, p 115—121, 257—263
306 *Брикун И К, Козловский М Т, Никитина Л В* Гидразин и гидроксиламин и их применение в аналитической химии Алма-Ата, Наука, 1967 175 с
307 *Belcher R, Wilson C* — In New Methods of Analytical Chemistry London, Chapman a Hall, 1964, p 93
308 *Sagi S R, Rao P R* — Talanta, 1976, v 23, p 427—431
309 *El Aggan A M, Sidarous S F* — J Chem UAR, 1971, v 14, p 325—328 РЖХим, 1972, 19Г16
310 *Sagi S R, Rao M S* — Talanta, 1979, v 26, p 52—54
311 *Basinska H, Tylzanowska D* — Chem Analit, 1966, v 11, p 995.
312 *R Ružička R* — Chem zvesti, 1970, v 24, p 303—308, РЖХим, 1971, 11Г8

313 *Пилипенко А Т, Кладницкая М Б* — Зав лаб, 1966, т 32, с 3—10
314 *Erdey L, Svehla G* Ascorbinometric titrations Budapest, Akad Kiedo, 1973 183 p
315 *Khanna V B* — Indian J Appl Chem 1969, v 32, p 276
316 *Desai M N, Desai B M, Gandhi M H* — Z anal Chem, 1969, Bd 246, S 345
317 *Rady G* — Talanta, 1967, v 14, p 425
318 *Berka A* — Chem listy, 1969, v 63 p 298—300
319 *Берка А, Вултерин Я, Зыка Я* Новые редокс методы в аналитической химии М, Химия, 1968, 358 с
320 *Ahmed M K, Rao C S* — Talanta, 1978, v 25, p 708—709
321 *Hashmi M H, Hamdani S P, Sarvar M* — Pakistan J Sci, a Ind Res, 1974, v 17, p 206—207, РЖХим, 1976, 7Г133
322 *Dragulescu C, Lazar D, Grosanu M* — Bul ati si tehn Inst politechn Timisoara, 1972, v 17, № 1, p 17—20
323 *Siska E* — Magyar Kem Fol, 1975, v 81, p 201—205
324 *Stock J T, Bowerman D R* — Microchem J, 1972, v 17, p 253—257
325 *Сумин Г С и др* — ЖАХ, 1970, т 25, с 1428—1429
326 *Багбанлы И Л, Рзаев Б З* — ДАН АзербССР, 1967, т 33, № 9, с 19—22, в кн Исслед в области неорг и физич химии Баку, 1970, с 192—196, РЖХим, 1971, 13Г146
327 *Gregorio J Di, Morris M* — Anal Chem, 1970, v 42, p 94—97
328 *Orenberg J B, Morris M D* — Anal Chem, 1967 v 39, p 1776—1780
329 *Selig W* — Talanta, 1979, v 26, p 1061—1064, 1980, v 27, p 357—360
330 *Bitterlin E* — Z anal Chem, 1975, Bd 274 S 363—365
331 *Игнатов В И, Соломатин В Т, Неходрук А А* — ЖАХ, 1978, т 33, с 2328—2332
332 *Клочкова В Г и др* — Изв вузов, Химия и хим технол, 1977, т 20, с 677—680
333 *Соломатин В Т, Яковлев П Я, Артемова Т К, Лапшина Л А* — ЖАХ, 1973, т 28, с 2197—2201
334 *Freese F, Jasper H, Boef G* — Talanta, 1966, v 13, p 865—866, 1970, v 17, p 945—953
335 *Ершова Л В, Темянко В С* Сб научных трудов Магнитогорск горно-металлург ин та Магнитогорск, 1971, т 87, с 67—70, РЖХим, 1971, 24Г160
336 *Бусев А И и др* ЖАХ, 1966, т 21, с 422—426
337 *Александров А, Василева П* — Науч труды Висш пед ин-та, Пловдив, 1968, т 6, с 105—110, РЖХим, 1969, 22Г132
338 *Луговой С В, Оруд З З* — ЖАХ, 1971, т 26, с 993—995
339 *Bark C S, Jain M* — Anal Chim Acta 1970, v 49, p 345—351
340 *Sharma C L, Arya R S* — Talanta, 1979, v 26, p 577—578
341 *Gupta B D, Malik M* — Mikrochim Acta 1969, p 643—646
342 *Gupta B D, Malik W U* — Indian J Appl Chem, 1969, v 32 p 348—350
343 *Prakash S, Dutt Y, Singh R* — Indian J Appl Chem, 1969, v 32, p 59—61, РЖХим, 1970, 7Г67
344 *Усатенко Ю И, Тихонова А П* — Зав лаб, 1967, т 33, с 939—942
345 *Коваленко П Н, Иванова З И, Пояркова И Ф* Труды комиссии по анал хим, 1969 т 17, с 381—382

346. *Галлай З. А., Шеина Н. М., Нифонтова Н В., Кондратова Н А.*— Вестн. МГУ, Химия, 1971, т 12, № 1, с. 94—97.
347. *Боровая Н. С., Куделина Н. Э., Церковницкая И. А.* — Вестн. ЛГУ, 1978, № 10, с. 138—140.
348. *Галлай З. А. и др.* — ЖАХ, 1970, т. 25, с. 1851—1854; 1977, т. 32, с. 1722—1726.
349 *Пилипенко А. Т., Шпак Э. А., Самчук А. И.* — Укр. хим. журн., 1974, т. 40, с. 266—268.
350. *Cortinez V., Baudino O., Marone C.* — Afinidat, 1979. v. 36, p. 495—498; РЖХим, 1980, 15Г116.
351. *Sharma C. L., Jain B. K.* — Talanta, 1977, v. 24, p. 754—755.
352. *Negoiu D., Gagescu D.* — Studii si cercetari chim, 1965, v. 13, p. 1257—1260; РЖХим, 1967, 2Г59.
353. *Gupta S. L., Sharma S. K., Jaitly J. N.* — Indian J. Appl. Chem. 1966, v. 4, p. 166—167; РЖХим, 1967, 1Г62.
354. *Goyal S. S., Tandon J. P.* — Talanta, 1969, v. 16, p. 106—109.
355. *Аргова Т. В. Ларина К. П. Рейшахрит Л. Р.* — Вестн. ЛГУ, 1969, № 22, с. 164—165; РЖХим, 1970, 13Г66.
356. *Ružička E, Lasovski J.*— Mikrochim. Acta, 1969, p. 290—299.
357. *Борк В. А., Швыркова Л. А., Файзуллаев О.* — ЖАХ, 1973, т. 27, с. 1859—1862.
358. *Hulanicki A., Maj M.* — Talanta, 1975. v 22, p. 767—769.
359. *Moroi G.* — Analusis, 1973, v. 2, № 2, p. 122—125; РЖХим, 1973, 13Г96.
360. *Вешева Л. В, Рейшахрит Л. Р., Щербакова С. М.* — В кн.: Применение органических реагентов в аналит. химии. Л., Изд-во ЛГУ, 1969, с. 218—220; РЖХим, 1970, 8Г82.
361. *Тараян В. М, Вартанян С. В.* — ДАН АрмССР, 1973, т. 96, № 2, с. 92—95; № 3, с. 211—214; Зав. лаб., 1975, т. 41, с. 15—17.
362. *Sarwar M., Rashid A., Zaidi S.* — Pakistan J. Sci., 1977, v. 20, № 1, p. 59; РЖХим, 1979, 9Г1.
363. *Ioshi C., Singh P., Singh G.* — Z. Naturforsch., 1977, Bd. 33b. S. 890—893.
364. *Sawhney S. S., Vohra N.* — J. Indian Chem. Soc., 1977, v. 54, p. 403—404; 641—642; Indian J. Chem., 1976, v. 14, p. 295—296.
365. *Khan M. A. Rafiullah* — Chem. a. Ind., 1978, № 15, p. 580.
366. *Krischna E., Singh P.* — Talanta, 1976, v. 23, p. 325—326.
367. *Barbosa J., Blanco M.* — Quim. anal., 1976, v. 30, p. 303; 1977, v. 31, p. 161—168
368. *Shah P. G.* — Chem. Ind. Develop, 1977, v. 11, № 5, p. 28—29; РЖХим, 1978, 6Г10.
369. *Carnieri N., Pereira J., Gontijo K.* — Experientiae, 1979, v. 25, № 8, p. 159—165; РЖХим, 1980, 14Г2.
370. *Khalifa H., Khater M. A., Sirafy A. El.* — Z. anal. Chem., 1968, Bd. 237, S. 111—117.
371. *Jenik J., Renger F.* — Talanta, 1970, v. 17, p. 231—236.
372. *Legradi L.* — Acta chim. Acad. sci. hung., 1968, v. 58, p. 241—245; РЖХим, 1969, 5Г3.
373. *Legradi L.* — Acta chim. Acad. sci. hung., 1970, v. 64, p 29.
374. *Arias J. J., Sanchez C., Gonzales D.* — Quim. anal., 1974, v. 28. p. 278—282, 299.
375. *Madajova V., Kuchar E., Zemberjova M* — Chem zvesti, 1971, v. 25, p. 343—349; РЖХим, 1972, 9Г3.
376 *Legradi L.* — Talanta, 1970, v 17, p. 161—165

377 *Камбэ М Синдо Э Морито М* — Бунсэки кагаку, 1967, т 16, с 1015—1018, РЖХим, 1969 2Г9
378 *Курицына Р М, Чугреева Н В* — ЖАХ, 1966, т 36, с 1927—1930, Труды комиссии по анал хим, 1969, т 17, с 235
379 *Анисимова Л Г* Автореф дис, Ростов на Дону, 1968
380 *Clark G J, Berry S C, Hitchinson J H* — Anal Chem, 1979, v 45, p 1751—1753
381 *Legradi L, Magyar Kem Fol*, 1967, v 73, p 32, 1966, v 72, p 19—20, 1971, v 77, p 80 82, 406
382 *Кошкин Н В* — ЖАХ, 1968, т 23, с 31—35
383 *Sugden J K* — Chem a Ind, 1967, № 3, p 115, 1322—1323, РЖХим, 1968, 5Г9
384 *Janig W* — Wiss Padagog Z Inst Gustrow, 1968—1969, v 6, p 38—39, РЖХим, 1970, 6Г10
385 *Ružicka E* — Mikrochim Acta, 1968, p 1299
386 *Бейтс Р* Определение pH Л, Химия, 1968 398 с
387 *Razdan B K, Sugden J K* — Chim a Ind, 1970 № 21, p 685—686, РЖХим, 1970, 20Г4
388 *Кольтгоф И М, Стенгер В А* Объемный анализ М—Л, Госхимиздат, 1952 т 2, с 62
389 *Коренман И М, Шеянова Ф Р, Зимина Г М* — ЖАХ, 1967, т 22, с 1305—1308
390 *Коренман И М, Шеянова Ф Р, Померанцева Э Г* — Труды по химии и хим технол (Горький), 1963, т 1, с 125
391 *Legradi L* — Talanta, 1972, v 19, p 1470—1744
392 *Virmani R N, Garg B S, Singh R P* — Z anal Chem, 1972, Bd 259, S 366—367
393 *Cameron A T, Gibson N A* — Anal chim Acta, 1970, v 51, p 249—256, 257—261
394 *Chalmers R A, Miller F I* — Analyst, 1971, v 96, p 97—105
395 *Qureshi M Qureshi S, Zehra N* — Talanta, 1972, v 19, p 377—379
396 *Бишоп Э* Индикаторы М, Мир, 1976, т 1, с 238
397 *Островская В М* ЖАХ 1977, т 32, с 1820—1835
398 *Erdey L, Gimesi O, Szabadvary F* — Kem Kozl, 1970, v 33, p 217—222, РЖХим, 1970, 21Г9
399 *Посторонко А И* Авт свид 581428 (СССР), 1975, РЖХим, 1978, 18Г205П
400 *Горюнова Н Н, Чернова М А, Фрумина Н С* — Зав лаб, 1973, т 39, с 1041—1043
401 *Ciba J, Langova M, Kubičkova L Coll*, 1973, v 38, p 3405—3417
402 *Gupta J P, Garg B S, Singh R P* Indian J Appl Chem, 1978, v A16, p 91—92
403 *Chadha R, Garg R S, Singh R P* — Talanta, 1979, v 26, p 329
404 *Rustogi D K Srivastava A K, Agrawal B R* — Chim anal, 1971, v 53 p 293—295, РЖХим, 1971, 20Г67
405 *Patel N K e a* — Vishwakarma, 1979, v 19, № 9, p 11—12, РЖХим, 1979, 21Г84
406 *Parkash R, Bala R, Singhal R* — Talanta, 1979, v 26, p 575—576
407 *Desai M N, Desai B M, Gandhi M* — Microchem J, 1969, v 14, p 503—506
408 *Capitan F, Salinas F, Martinez J* — Afinidad, 1979, v 36, № 359, p 55—58, РЖХим, 1979, 15Г84

409 *Keemti K., Gupta S* — Sci a. Cult 1977, v. 43, p 127, РЖХим, 1978, 7Г93.
410. *Desai M. N. e. a.* — Z. anal. Chem, 1972, Bd. 258, S. 127—128; Bd. 259, S. 5266—5267.
411. *Das H. R., Shome S C.* — Anal. chim. Acta, 1968, v. 43, p. 140—142; 1971, v. 56, p. 483—486.
412. *Savariar C. P., Joseph J.* — J. Indian Chem. Soc., 1979, v. 56, p. 104—105.
413. *Stankovič B., Dugandžič M., Jelikič M* — Mikrochim. Acta, 1976, p. 391—393.
414. *Legradi L.* — Z. anal. Chem., 1972, Bd. 260, S 126—127.
415. *Patel N. K. e. a.* — Metals a. Miner. Rev, 1976, v. 16, p. 6—7; РЖХим, 1977, 19Г111; РЖХим, 1978, 4Г124.
416. *Singh R. P.* — Z. anal. Chem., 1969. Bd. 245, S. 321; 1972, Bd. 256, S. 125.
417. *Capitan F., Salinas F., Franguelo L.* — Bol Soc quim. Peru, 1976, v. 42, p. 206—219; РЖХим, 1978, 4Г124.
418. *Singh R. B., Garg B. S., Singh R. P.* — Talanta, 1978, v. 25, p. 619—632.
419. *Manku G. S.* — Z. anal. Chem., 1972, Bd. 258, S. 365—366.
420. *Lasovsky J., Ružička E.* — Mikrochim. Acta, 1971, p. 57—62; 1972, p. 467—476; Coll., 1973, v. 38, p. 2238—2241.
421. *Темкина В. Я. и др.* — ЖАХ, 1969, т. 24, с. 240—243.
422. *Goel D. P., Singh R. P.* — Analyst, 1971, v. 96, p. 123—126.
423. *Patel N. K., e. a.* — Chem. Era, 1976, v. 12, № 7, p. 273—274; РЖХим, 1977, 13Г146; 20Г129.
424. *Sharma C. L.* — Z. anal. Chem, 1971, Bd. 252, S. 37.
425. *Amar V., Bhuchar V.* — Indian J. Chem., 1972, v. 10, p. 557—558; РЖХим, 1973, 7Г63.
426. *Bhaduri B. P., Jayaprakash K. C.* — Vishwakarma, 1971, v. 11, № 9, p. 3—4; РЖХим, 1972, 7Г73; Metals a. Miner Rev., 1970, v. 9, № 12, p. 3—5; РЖХим, 1972, 3Г65.
427. *Высокова Н. Н., Петрова Г. С., Лукин А. М.* — Труды ИРЕА, 1978, т. 40, с. 62—66.
428. *Берг Н. А., Владимирцев И. Ф., Якимец Е. М.* — Труды Уральск. политехн. ин-та (Свердловск), 1970, № 190, с. 93—97.
429. *Neumann J. Ditz J., Suk V.* — Z. anal. Chem., 1968, Bd. 239, S. 167—172.
430. *Sommer L., Valchova J., Voznica P., Klečkova Z.* — Coll. Czech. Chem. Comm., 1977, v. 42, p. 2862—2870.
431. *Lopez C., Garcia M., Castresana J., Perez O.* — Quim. anal., 1970, v. 31. p. 163—160; РЖХим, 1978, 12Г143.
432. *Бусев А. И., Жолондковская Т. Н., Крысина Л. С., Храмцова Т. В.* — ЖАХ, 1977, т. 32, с. 1847—1949.
433. *Гусев С. И. и др.* — ЖАХ, 1966, т. 21, с. 1042—1049; 1970, т. 25, с. 2099—2105.
434. *Иванов В. М., Рудометкина Т. Ф.* — ЖАХ, 1978, т. 33, с. 2426—2448.
435. *Virmani R. N., Garg B. S., Singh R. P.* — Z. anal. Chem., 1972, Bd. 258, S. 125—126; Bd. 260, S. 289—290; J. prakt. Chem., 1972, Bd. 314, S. 965—968.
436. *Посторонко А. И., Горбенко Ф. Н., Гвоздева Л. Н.* — Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1976, т. 26, № 4, с. 464—465.
437. *Jaimni J, Purohit D. N., Sagani N. C.* — Z. anal Chem., 1966, Bd. 203, S. 181—183.

438 *Majumdar A K Chakraborti D* Anal chim Acta 1971 v 55, p 450—452
439 *Patel B B Patel V C, Shah B V* — J Indian Chem Soc, 1977, v 54, p 835
440 *Лукин А М и др* — Зав лаб, 1969, т 35, с 271—272
441 *Tandon N, Tandon U, Gupta C* — Z anal Chem, 1969, Bd 246, S 384—385
442 *Sanke G, Shakunthala R* — Anal chim Acta, 1977, v 91, p 399—402, 1978, v 97 p 385—389, Indian J Appl Chem, 1976, v 14A, p 431—434
443 *Gandikota M, Gopala R* — Anal chim Acta, 1974, v 72 p 163—168
444 *Фрумина Н С* Теория и практика применения реагентов дифениламинового класса в анализе Саратов Изд Саратовского ун та, 1976 112 с
445 *Еременко Е С* — ЖАХ, 1975, т 30, с 2299—2305
446 *Gopala R, Gandikota M, Viswanath S* — Anal chim Acta, 1975, v 78, p 501—506
447 *Bognar J* — Nehezip Musz egyet Kosl, 1975, v 22, p 67—76, 121—124, 125—128, РЖХим, 1976, 6Г156—158
448 *Zelenska V, e a* — Coll Czech Chem Comm, 1978, v 43, p 2549—2554
449 *Dragulescu C Mitranescu N* — Bull sti tehn Inst, 1972, v 17, p 67—72, 1974, v 19, p 203, 1975, v 20, p 99—101, РЖХим, 1974, 4Г10, 1976, 1Г125, 10Г6
450 *Srizaman K* — Talanta, 1975 v 22, p 78—80
451 *Venkateswara R e a* — Z anal Chem, 1977, Bd 283, S 301, Bd 285, S 125
452 *Ružicka E Dostal V, Honiger A* — Mikrochim Acta, 1969, p 277, 698—709
453 *Belcher R, Puzanowska H, Stepnen W* — Rev roum chim, 1977, v 22, p 531 -537
454 *Puzanowska H, Tarasiewiz M, Grudniewska A* — Talanta, 1977, v 24, p 609—612
455 *Sanke G H Akheel A S* — Indian J Appl Chem, 1977, v A15, p 907—915, J Indian Chem Soc, 1978, v 55, p 352—356
456 *Sanke G A, Akheel A S*, Talanta, 1979, v 26, p 233—235, Z. anal Chem, 1976 Bd 281, S 801
457 *Gill J C Rao G N* — Z anal Chem, 1971, Bd 256, S 201—202
458 *Muralikrishna U, Bapanaiah K V* — Z anal, Chem, 1972, Bd 262, S 29—30

Израиль Миронович
Коренман

НОВЫЕ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Редактор
В Л Абрамова
Художник
Н М Биксентеев
Художественный редактор
К К Федоров
Технические редакторы
Л Н Богданова, Е В Цыганок
Корректоры
Т С Васина, Т В Смирнова

ИБ № 1384

Сдано в наб 01 12 82
Подп в печ 28 03 83 Т 04982
Формат бумаги 84×108 1/32
Бумага тип № 3
Гарн литературная Печать высокая
Усл печ л 9 24 Усл кр отт 9 45
Уч изд л 9 69 Тираж 10500 экз
Зак № 32 Цена 95 коп Изд № 2416

Ордена «Знак Почета» издательство
«Химия», 107076, Москва,
Стромынка д 13

Московская типография № 32
Союзполиграфпрома при
Государственном комитете СССР
по делам издательств полиграфии
и книжной торговли
Москва, 103051 Цветной бульвар 26

95 коп.

